Reflexionsspektrometrische Messungen im infraroten Spektralgebiet

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Delfs

aus Leverkusen

1963

7490

Reflexionsspektrometrische Messungen im infraroten Spektralgebiet

==========

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hans Delfs

aus Leverkusen

1963

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1963

Dekan: Prof. Dr. G. Möllenstedt

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Kortüm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Möllenstedt

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Kortüm, danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas und für die ständige, wohlwollende und großzügige Unterstützung bei dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0020

Reflexionsspektroskopische Messungen im infraroten Spektralgebiet.

A) Einleitung
Problemstellung der Arbeit. 4

B) Hauptteil
1) Methodische Fragen.
a) Spezielle Schwierigkeiten bei der Reflexionsspektroskopie im Infraroten. 6
b) Diskussion der bisher vorliegenden Methoden. 9
c) Konkurrierende Methoden bei der spektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle. 12
2) Beschreibung unserer Apparatur.
a) Optik. 14
b) Detektor. 17
c) Verstärker. 20
d) Leistungsfähigkeit. 23
3) Messungen.
a) Äthylen an einem Al_2O_3-SiO_2-Katalysator. 28
b) Malachitgrünlacton an NaCl. 31
c) Blausäure an verschiedenen Metalloxiden. 33

C) Schluß.
Apparative Verbesserungsmöglichkeiten. 44

Anhang
1) Spektren. 46
2) Literaturverzeichnis. 59
3) Lebenslauf. 61

A) Einleitung. Problemstellung der Arbeit.

Das Interesse an Messungen der diffusen Reflexion und insbesondere an der Reflexionsspektroskopie stammt ursprünglich aus der Farbstoffindustrie, die damit ein Werkzeug zur Untersuchung von Pigmenten in die Hand bekam. Bald aber wuchs auch das wissenschaftliche Interesse an dieser Methode, weil man feststellte, daß die Reflexionsspektren zermahlener Stoffe in der Lage der Banden mit den Durchsichtsspektren übereinstimmten (1), und daß das Reflexionsspektrum als charakteristisches Merkmal zur Erkennung bestimmter Stoffe verwandt werden kann (2). Einen entscheidenden Fortschritt brachte die Anwendung der Theorie von Kubelka und Munk (3,4) auf die Reflexionsspektren, die unter gewissen Voraussetzungen die quantitative Auswertung diffuser Reflexionsspektren und den Vergleich mit Durchsichtsmessungen gestattet. Die Theorie wurde schon 1938 von Amy (5) experimentell geprüft und später von Kortüm und Schöttler (6) und von Schwuttke (7) zur Auswertung von Reflexionsspektren herangezogen. Die wichtigsten Voraussetzungen für die Anwendung dieser Theorie sind einerseits schwache Absorption (das Reflexionsvermögen der Probe sollte größer als 0,5 sein) und andererseits die Kenntnis der Randbedingungen. Die zweite Voraussetzung wird im Allgemeinen erfüllt, indem man die Probe "unendlich dick" macht, was in der Praxis meist schon durch wenige Millimeter Schichtdicke gut angenähert wird, weil die mittlere Eindringtiefe des Lichts sehr viel kleiner ist.
Besonders gut hat sich die Reflexionsspektroskopie bisher bei der Untersuchung adsorbierter Moleküle

bewährt, weil sie es gestattet, die Spektren von Substanzen aufzunehmen, die an farblosen Trägersubstanzen molekulardispers adsorbiert sind (8, 9, 10,11).

Die Reflexionsspektroskopie begegnet im Sichtbaren und in den nahe angrenzenden Spektralbereichen keinen großen experimentellen Schwierigkeiten. Beträchtlich aber werden diese Schwierigkeiten, wenn man den Spektralbereich auf das eigentliche Infrarot ausdehnen will. Aber gerade für die Untersuchung adsorbierter Moleküle ist dieses Spektralgebiet von besonderem Interesse, weil in diesem Gebiet die Grundschwingungen der Moleküle liegen. In dieser Arbeit sollen im ersten Teil die Möglichkeiten und Schwierigkeiten einer Ausdehnung der Reflexionsspektroskopie auf das infrarote Spektralgebiet diskutiert werden. Im zweiten Teil wird ein von uns gebautes Reflexionsspektrometer beschrieben. Im dritten Teil werden einige damit ausgeführte Messungen wiedergegeben und besprochen. Abschliessend werden Verbesserungsmöglichkeiten der Methode vorgeschlagen.

B) Hauptteil

1) Methodische Fragen.

a) Spezielle Schwierigkeiten bei der Reflexionsspektroskopie im Infraroten.

Aus zwei Gründen stellen sich der Reflexionsspektroskopie im Infraroten Schwierigkeiten entgegen. Der erste besteht in der auf den ersten Blick merkwürdigen Tatsache, daß in der Infrarotspektroskopie viel über Intensitätsschwierigkeiten geklagt wird, obwohl doch ein Blick auf die spektrale Verteilung der Strahlung schwarzer Körper zeigt, daß, was die Leistungsemission und erst recht was die Quantenemission betrifft, die glühenden Körper bis weit ins Infrarot hinein sehr ergiebige Strahlungsquellen sind, die den Lampen im Sichtbaren und im ultravioletten Bereich kaum wesentlich nachstehen. Trotzdem bestehen diese Schwierigkeiten zu Recht, aber sie liegen weniger auf der Seite der Strahlungsquellen als auf der Seite der Strahlungsdetektoren, und sie rühren von der Temperaturstrahlung der Umgebung her, die sich auf einer Temperatur von etwa $300^{o}K$ befindet. Vergleichen wir beispielsweise einen Photomultiplier mit 0,8 μ langwelliger Grenze mit einem gold-dotierten Germaniumdetektor (8 μ Grenzwellenlänge), so ist der Germaniumdetektor für die Umgebungsstrahlung um einen Faktor $2{,}7 \cdot 10^{20}$ empfindlicher, als der Multiplier. Bei gleicher Empfängerfläche hat der Germaniumdetektor also ein $1{,}7 \cdot 10^{10}$-mal größeres Strahlungsrauschen. Noch ungünstiger wird der Fall bei einem schwarzen, thermischen Detektor, der ja die gesamte Umgebungsstrahlung aufnimmt. Da außerdem das Rauschen mit der Wurzel aus der Detektorfläche zunimmt, versucht man bei Infrarotdetektoren mit möglichst kleinen Flächen auszukommen.

Während die Empfängerfläche eines Multipliers meist in der Größenordnung von 1 cm^2 liegt, haben die Thermoelemente moderner Infrarotspektrometer Flächen von etwa 0,5 mm^2.
Hier kommt nun speziell für die Spektroskopie in diffuser Reflexion die zweite Schwierigkeit hinzu. Da man die Strahlung erst spektral zerlegen und dann auf die Probe fallen lassen muß, weil ein umgekehrtes Verfahren die Probe erhitzen würde, steht man vor dem Problem, die von der Probenoberfläche diffus ausgehende Strahlung möglichst vollständig im Detektor zu sammeln, dessen Fläche aber wiederum möglichst klein sein soll. Nun haben aber alle lichtführenden Systeme prinzipielle Grenzen: Will man die von einem Flächenelement ΔF mit dem

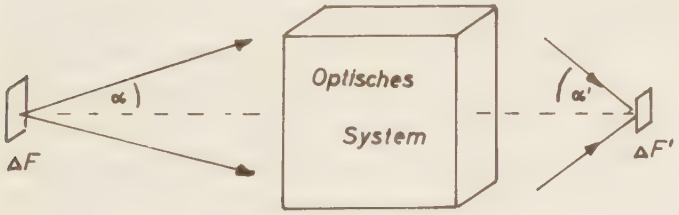


Abb. 1

halben Öffnungswinkel α ausgehende Strahlung auf das kleinere Flächenelement $\Delta F'$ konzentrieren, so wächst dabei der halbe Öffnungswinkel auf α' an (Abb. 1), und es gilt:

$$\sin^2\alpha' \geq \frac{\Delta F}{\Delta F'} \cdot \sin^2\alpha$$

Für normale Linsen- und Spiegeloptik ($\alpha \sim \sin\alpha \sim \mathrm{tg}\,\alpha$) folgt diese Beziehung mit dem Gleichheitszeichen aus den Abbildungsgesetzen, aber auch bei einer

Lichtführung mit totalreflektierenden Prismen trifft man auf diese Beziehung (Abb. 2). Die Allgemeingültigkeit dieser Ungleichung kann man aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre entnehmen. Mit Hilfe eines optischen Systems, das dieser Beziehung widerspricht, ließe sich nämlich ein Perpetuummobile zweiter Art konstruieren. Speziell für den Fall diffuser Strahlung ($\alpha = 90^{\circ}$) folgt aus der Ungleichung, daß keine verkleinernde Abbildung möglich ist. Es hat also keinen Sinn, den

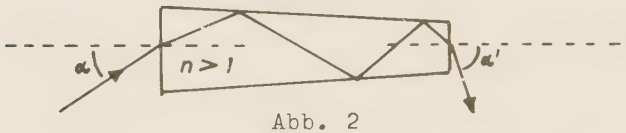


Abb. 2

Detektor kleiner zu machen, als den beleuchteten Teil der Probenoberfläche, weil sonst ein Teil der reflektierten Strahlung unausgenutzt bleibt. Man folgert daraus, daß die Probe auf kleinstmöglicher Fläche beleuchtet werden sollte. Doch dabei setzt uns die Ungleichung zum zweiten Male Grenzen. Bei der Reflexionsmethode müssen sich nämlich das Beleuchtungsstrahlenbündel und das zum Detektor gehende Strahlungsbündel in einen Raumwinkel von insgesamt 2π teilen. Wenn man also den Spalt des Monochromators stark verkleinert auf die Probenoberfläche abbildet, vergrößert man nach unserer Ungleichung auch den Raumwinkel des Beleuchtungsbündels, und die in diesen Raumwinkel reflektierte Strahlung kann nicht in den Detektor kommen. Außerdem sind der kleinflächigen Beleuchtung noch andere Grenzen gesetzt. Infolge der Streuung des Lichtes innerhalb der Probe wird die reflektierende Fläche immer etwas größer sein, als die beleuchtete Fläche,

sodaß eine starke Verkleinerung der beleuchteten Fläche unter Umständen überhaupt keine Verkleinerung der reflektierenden Fläche mit sich bringen würde.

b) Diskussion der bisher vorliegenden Methoden.

Es liegen schon verschiedene Versuche und Methoden zur Aufnahme von Reflexionsspektren im Infraroten vor. Über die wichtigsten soll kurz berichtet werden.
Von der Firma Perkin-Elmer wurde in den letzten Jahren ein Reflexionsspektrometer entwickelt, das es gestattet, die diffuse Reflexion im NaCl-Bereich, also bis etwa 15 μ, zu messen (12,13). Das Reflektometer besteht im Wesentlichen aus einem Hohlraumstrahler, in dessen Innern ein Teil der geheizten Oberfläche durch die zu untersuchende Probe ersetzt wird. Da die Offnung des Strahlers und die Probenfläche klein gegen die übrige Innenfläche des Strahlers sind, fällt auf die Probe eine Strahlung von der Dichte und spektralen Verteilung eines schwarzen Körpers auf. Die Probe selbst wird gekühlt. Man kann nun leicht mit einer registrierenden Zweistrahlmethode arbeiten, indem man den von der Probe reflektierten Strahl als Meßstrahl und einen von der Hohlraumwand emittierten Strahl als Vergleichsstrahl einem Zweistrahlspektrometer zuführt. Die Methode wirkt zwar in mancher Hinsicht bestechend einfach und elegant, aber sie hat einen schwerwiegenden Nachteil: Die Probe steht mit ihrer Umgebung nicht annähernd im Strahlungsgleichgewicht. Sie wird infolgedessen aufgeheizt und es hängt nun vom Wärmeleitvermögen und von der Absorption der Probe ab, wie gut sie sich kühlen

läßt. Es ist wohl kaum zu erwarten, daß beispielsweise eine einige Millimeter dicke Schicht eines feinverteilten Katalysators so gekühlt werden kann, daß die Temperatur in der Probe einigermaßen konstant ist und an der Oberfläche die - von der Firma Perkin-Elmer angegebene - Grenze von 50°C nicht übersteigt. Wahrscheinlich entstehen in einem solchen Falle an der Oberfläche beträchtlich höhere Temperaturen, und das macht die Apparatur für chemische Zwecke wenig geeignet.

Versuche, die bei Reflexionsmessungen im Sichtbaren bewährte Ulbrichtkugel im Infraroten (14) zu verwenden hatten keinen Erfolg. Es ist nicht schwer, den Grund dafür einzusehen. Bei einer idealen Ulbrichtkugel reflektieren die Wände alles Licht diffus und absorbieren nichts. Das Licht, das durch eine Einstrahlungsöffnung in die Kugel hineinfällt, kann, wenn wir vorerst von einer absorbierenden Probe absehen, die Kugel nur durch die Einstrahlungsöffnung selbst verlassen oder im Detektor, der in der Kugelwand angeordnet ist, absorbiert werden. Wenn die Einstrahlungsöffnung und der Detektor klein gegen die Kugeloberfläche sind, ist der Bruchteil der Gesamtstrahlung, der auf den Detektor fällt, gleich dem Verhältnis Detektorfläche/(Detektorfläche + Einstrahlfläche). Da die Infrarotdetektoren aus den obengenannten Gründen aber kleine Oberflächen haben, maximal einige mm^2, müßte man entsprechend auch sehr kleine Einstrahlöffnungen verwenden, um einen wesentlichen Teil der Gesamtstrahlung in den Detektor zu bekommen. Leider existieren aber keine Materialien mit 100%-iger diffuser Reflexion, im Infraroten noch viel weni-

ger, als im Sichtbaren. Denkt man sich nun eine Ulbrichtkugel von nur 5 cm Durchmesser mit einem Material von 95%-iger Reflexion ausgekleidet, so entspricht die Absorption von nur 5% schon einer konkurrierenden Öffnungsfläche von $5^2 \cdot \pi \cdot 0{,}05$ cm^2, also ungefähr 4 cm^2, die zusätzlich in den Nenner des oben angegebenen Verhältnisses treten würden. Damit käme nur noch ein verschwindender Bruchteil der Strahlung in den Empfänger. Wie man sieht, ist die Ulbrichtkugel für unsere Zwecke völlig ungeeignet.

Eine Methode zur Messung der diffusen Reflexion, die schon mehrfach mit Erfolg im nahen Infrarot angewandt wurde (15,16,17), und die auch neuerdings von der Firma Beckmann in einem Reflexionszusatz zu den Infrarotspektrometern IR4 und IR7 benutzt worden ist, beruht auf den optischen Abbildungseigenschaften des Rotationsellipsoids. Man bringt dabei die reflektierende Probe in den einen Brennpunkt und den Detektor in den anderen Brennpunkt eines spiegelnden Halbellipsoids. Durch eine Öffnung im Ellipsoid wird die Probe mit der Strahlung, die aus einem Monochromator kommt, beleuchtet. In allen bisher veröffentlichten Anordnungen dieser Art hat man allerdings das Ellipsoid der einfacheren Herstellung halber durch einen sphärischen Spiegel ersetzt, wobei Probe und Detektor auf einem Kugeldurchmesser in gleichem, möglichst kleinem Abstand vom Kugelmittelpunkt angeordnet werden.
Man hat bei der Ellipsoid-Methode den großen Vorteil, daß die Strahlung spektral zerlegt auf die Probe gelangt, sodaß eine Erwärmung nicht zu befürchten ist. Die von der Firma Beckman angegebene

Anordnung (Abb. 3) dürfte auch für chemische Anwendungen geeignet sein, doch haben wir bisher noch keinerlei Angaben über die Leistungsfähigkeit des Gerätes oder damit aufgenommene Spektren erhalten.

c) Konkurrierende Methoden bei der spektroskopischen Untersuchung adsorbierter Moleküle.

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich infrarotspektroskopische Untersuchungen adsorbierter Moleküle veröffentlicht, die an sehr dünnen Pulverschichten in streuender Transmission aufgenommen

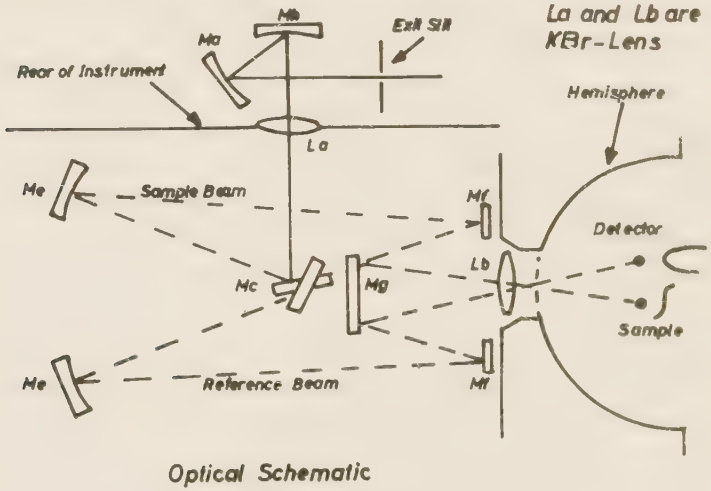


Abb. 3

(nach einem Prospekt von Beckmann)

wurden, und die teilweise wichtige Erkenntnisse gebracht haben (18-23). Die Methode der streuenden Transmission ergänzt sich mit der Reflexionsmethode in ausgezeichneter Weise. Das liegt an den Eigenschaften der Lichtstreuung an kleinen Teilchen. Sind die Teilchen nämlich sehr klein gegen die Wel-

lenlänge, so kann man ziemlich unabhängig von der Teilchenform annehmen, daß der Streuquerschnitt der Teilchen bei zunehmender Wellenlänge mit λ^{-4} abnimmt, wogegen der Absorptionsquerschnitt nur mit λ^{-1} kleiner wird. Mit zunehmender Wellenlänge werden streuende Medien aus sehr kleinen Teilchen also mehr und mehr transparent, jedoch wird davon die Absorptionslänge nicht im gleichen Maße betroffen, sodaß man im nahen Infrarot meist nur sehr schwache, im mittleren Infrarot aber unter Umständen schon recht gute Absorptionsspektren in streuender Transmission aufnehmen kann.

Bei der Reflexionsspektroskopie aber wirkt sich die bei kleinen Teilchen stark abnehmende Streuung sehr ungünstig aus. Sie begünstigt nämlich ein tiefes Eindringen der Strahlung in die Probe und läßt eine auf kleiner Fläche beleuchtete Probe auf viel größerer Fläche reflektieren.

Es ist verschiedentlich als Nachteil der diffusen Transmission angeführt worden, daß man die Spektren nicht quantitativ auswerten kann, sodaß kein genauer Vergleich mit Durchsichtsmessungen möglich ist. Das gilt aber im Infraroten leider auch in gleichem Maße für die Reflexionsmessungen, denn es wird nur bei relativ groben Teilchen ($\lambda \sim 10\ \mu$) möglich sein mit "unendlichen Schichtdicken" zu arbeiten, und nur dann ist die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion erlaubt. Umgekehrt können Spektren, die in streuender Transmission aufgenommen sind, in günstigen Fällen, nämlich dann, wenn das Medium praktisch transparent ist, unmittelbar mit Durchsichtsspektren verglichen werden. Wie man sieht, ergänzen sich die beiden Methoden vollständig, wo die Anwendung der einen unmöglich wird, verspricht die andere gute Ergebnisse, und umgekehrt.

Einige neuere Arbeiten (24,25) zeigen auch Infrarotspektren von adsorbierten Molekülen, die mit Hilfe der KBr-Preßtechnik aufgenommen worden sind. Doch ist man bei diesen Arbeiten auf preßbare Salze als Adsorbentien angewiesen, oder man hat die eventuell störende Wechselwirkung mit ihnen zu befürchten, wenn man andere Adsorbentien in sie einpreßt.

Schließlich muß noch auf die Fahrenfortsche Methode hingewiesen werden (26), die darauf beruht, daß man den Meßstrahl an einer Grenzfläche eines Prismas von hoher Brechkraft total reflektieren läßt. Bringt man die zu untersuchende Substanz von geringerem Brechungsindex in optischem Kontakt auf die total reflektierende Fläche auf, so findet eine Absorption der quergedämpft ins optisch dünnere Medium eindringenden Wellen statt. Man kann die Spektren quantitativ auswerten, und es soll auch der Nachweis sehr dünner Schichten möglich sein (27). Ob allerdings der Nachweis auch noch bei Bruchteilen monomolekularer Belegung möglich ist, erscheint sehr fraglich.

2) Beschreibung unserer Apparatur.

a) Optik.

Der Ausgangspunkt für das von uns gebaute Reflektometer war das Perkin-Elmer-12C-Einstrahlspektrometer mit CaF_2-Prisma, das für unsere Zwecke umgebaut wurde. Da die Probe aus Temperaturgründen mit monochromatisiertem Licht beleuchtet werden sollte, mußte vom 12C-Gerät alles ausgebaut werden, was im

Strahlengang hinter dem Austrittsspalt des Monochromators liegt, also ein Umlenkspiegel und das Thermoelement samt seinem elliptischen Sammelspiegel. Abb. 4 zeigt schematisch den Strahlengang des Reflexionsgerätes. Das Licht wird kurz hinter dem

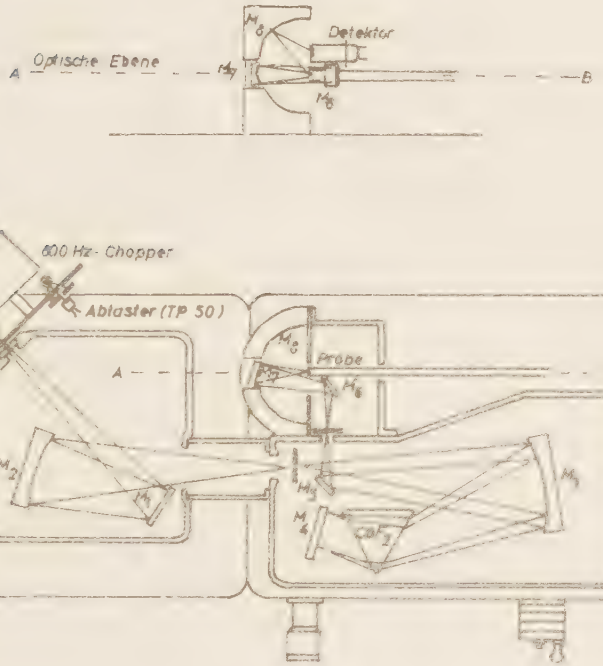


Abb. 4

Austrittsspalt durch einen ebenen Umlenkspiegel M_6 in den Hohlspiegel M_7 geworfen. Der Hohlspiegel ist sphärisch und hat einen Radius von 71 mm. Er entwirft ein 6 mm langes, im Verhältnis 2:1 verkleinertes Bild des Monochromatorspalts in der Rotationsachse des halbelliptischen Spiegels M_8.

An dieser Stelle wird die Probe gehaltert, und zwar in einem Brennpunkt des Ellipsoids. Das von der Probe reflektierte Licht wird durch das Ellipsoid auf den im anderen Brennpunkt angeordneten Detektor abgebildet. In unserer Anordnung ist wohl zum ersten Mal ein derartiges Reflektometer tatsächlich mit einem elliptischen Spiegel ausgeführt worden. Der Spiegel wurde als Halbellipsoid um seine Rotationsachse auf der Drehbank nach einer Schablone gedreht und poliert. Als Material diente Messing. Anschließend wurde das Halbellipsoid parallel zu seiner Rotationsachse zersägt und mit Hilfe von Paßstiften umgekehrt wieder zusammengesetzt gemäß Abb. 5, sodaß jetzt ein halbes Rotationsellipsoid

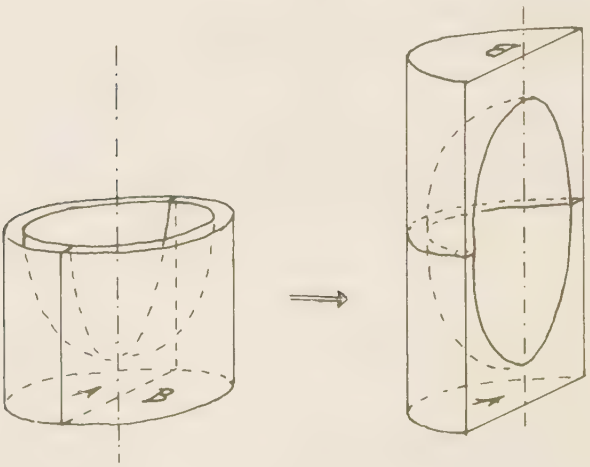


Abb. 5

mit der Rotationsachse als Durchmesser entstand. Nachträglich wurde das Reflexionsvermögen noch durch Aufdampfen von Aluminium verbessert. Die Halbachsen des Ellipsoids sind 52,5 und 54,6 mm,

der Brennpunktsabstand beträgt 30 mm. Im Unterschied zu ähnlichen, bisher veröffentlichten Anordnungen wurde das Spaltbild und die Längsrichtung des Detektors (1 X 5 mm) auf die Rotationsachse gelegt und nicht, wie sonst üblich, senkrecht zur Rotationsachse. Wir haben diese Anordnung gewählt, weil auf Grund der Herstellung unseres Spiegels die Rotationssymmetrie recht gut gewährleistet ist, aber weniger gut die genaue elliptische Form. So gelangt auf alle Fälle das vom Spaltbild in der Achse reflektierte Licht wieder zur Achse zurück. In der Richtung der Achse können sich aber Abbildungsfehler, die durch ein Abweichen von der ellipsoidischen Form hervorgerufen werden, nicht so sehr auswirken, weil in dieser Richtung sowohl das Spaltbild als auch der Detektor die größte Ausdehnung hat. Es ist anzunehmen, daß eine solche Anordnung auch für den Reflexionsansatz der Firma Beckmann Vorteile bringen könnte, gerade weil bei diesem Gerät das Ellipsoid durch einen sphärischen Spiegel ersetzt wurde, wodurch natürlich die axialen Abbildungsfehler stark vergrößert werden.
Der sphärische Spiegel M_7 befindet sich justierbar in einer aus dem Halbellipsoid ausgesparten Öffnung, genau gegenüber der Probe. Die Probe wird also symmetrisch zur Flächennormalen beleuchtet, sodaß vom Fenster reflektierte Strahlen das Reflektometer auf dem umgekehrten Wege wieder verlassen und nicht in den Detektor gelangen.

b) Detektor.

Als Strahlungsdetektor wurde bei uns ein von der Firma Philco (Lansdale, Pensylvania, USA) hergestellter Detektor des Typs GPC-201 aus gold-dotier-

tem Germanium verwandt. Die Dotierung läßt ein Akzeptorniveau etwa 0,15 eV über der Valenzbandkante entstehen. Durch Absorption von Quanten $\geq$ 0,15 eV können also Elektronen vom Valenzband ins Akzeptorniveau angehoben werden, wobei freie Löcher im Valenzband entstehen, die sich in einer Photoleitfähigkeit bemerkbar machen. Damit allerdings dieser Prozess nur von Strahlungsquanten hervorgerufen wird und nicht schon durch die thermische Energie der Valenzelektronen möglich ist, muß der Kristall gekühlt werden. Er ist deshalb in ein kleines Dewargefäß eingebaut, dessen Boden als Fenster dient und aus entspiegeltem Germanium besteht. Abb. 6 zeigt die Konstruktion des Detektors. Kühlt man diesen Detektor mit flüssigem Stickstoff auf 77°K, so erreicht man eine Rauschäquivalentleistung bei 1 Hz Bandbreite (NEP) von weniger als $2 \cdot 10^{-10}$ Watt. Etwa dieselbe Nachweisgrenze hat ein Perkin-Elmer-

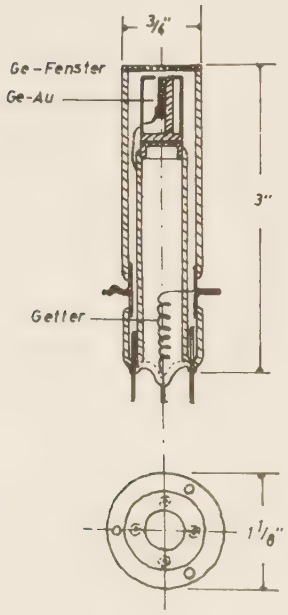


Abb. 6

Thermoelement bei seiner viel kleineren Fläche von 0,4 mm^2 gegenüber 5 mm^2 bei unserem Detektor. Nach Angaben von Philco läßt sich der Rauschpegel bei Kühlung auf 65°K (Stickstoff am Tripelpunkt) noch um einen Faktor 3-6 verringern. Von den thermischen Detektoren hat nur die Golayzelle einen ähnlich geringen Rauschpegel. Sie war aber in der von

Unicam, Cambridge, hergestellten Form und mit ihrer kreisrunden Empfängerfläche für unsere Zwecke konstruktiv ungünstig. Für unseren Detektor mußten wir allerdings die Lichtunterbrechungsfrequenz, die beim 12C-Gerät 13 Hz betrug, erhöhen. Wir wählten 800 Hz als Unterbrechungsfrequenz (die Zeitkonstante des Empfängers ist < 1 µsec). Dazu wurde ein Chopper hergestellt, der von einem Synchronmotor mit 50Hz gedreht wird und sechzehn Schlitze besitzt. Entsprechend einem Bandabstand von 0,15 eV kann unser Detektor maximal bis zu einer Wellenlänge von 9 µ ansprechen. Schon vorher aber fällt die Empfindlichkeit des Detektors stark ab, sodaß wir nur bis 7,6 µ damit messen konnten. In Abb. 7 ist die spektrale Empfindlichkeitsverteilung wiedergegeben. Dabei ist über der Wellenlänge als Abszisse die flächennormalisierte Nachweisgrenze D^* in logarithmischem Maß aufgetragen (D^* = Empfängerfl.$^{-1/2}$. NEP^{-1}). Die gestrichelte Kurve ist die Eigenphotoleitfähigkeit des Germaniums ohne Dotierung.

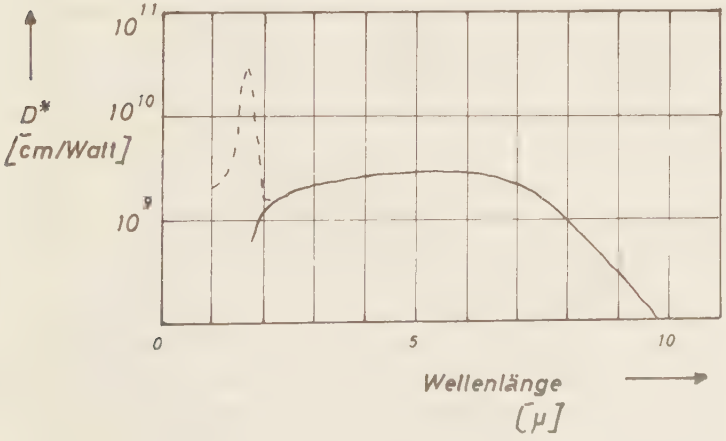


Abb. 7

c) Verstärker.

Die Umstellung auf eine Lichtwechselfrequenz von 800 Hz machte den Neubau eines Verstärkers notwendig, da der ursprüngliche Verstärker des 12C-Geräts für eine Frequenz von 13 Hz mit mechanischer Gleichrichtung durch am Chopper befestigte Kontakte gebaut war. Abb. 8 zeigt die Schaltung des elektronisch geregelten Netzgerätes und des Verstärkers. Das Netzgerät beruht auf einem von Valvo (28) veröffentlichten Schaltplan, der für unsere Zwecke modifiziert wurde. Es liefert +240 Volt/80 mA geregelt mit etwa 3 mV Brumm. Außerdem liefert es noch glimmstabilisiert die Spannungen -65 und -130 Volt. Der eigentliche Verstärker ist vom Netzgerät getrennt aufgestellt um Brummeinstreuungen zu vermeiden. Die erste Verstärkerstufe mit der Röhre 5654 ist als Vorverstärker in einem separaten Gehäuse unmittelbar beim Detektor untergebracht. Im Hauptverstärker folgen dann zwei weitere Pentodenstufen mit den Röhren E 80 F und EF 80, zwischen denen der Verstärkungsregler liegt, der es gestattet, die Verstärkung im Verhältnis 1:1000 stufenweise und jeweils im Verhältnis 1:3 kontinuierlich zu verändern. Die letzte Stufe ist als Resonanzstufe gebaut, wobei der Resonanzkreis noch zusätzlich bedämpft werden mußte, weil sonst die Verstärkung wegen der hohen Kreisgüte (ca. 200) gegen Netzfrequenzschwankungen empfindlich wurde, die sich ja auf dem Wege über den Choppermotor auch auf die 800 Hz übertragen. Auffallend sind in allen Stufen die kleinen Gitterableitwiderstände; sie sollen in Verbindung mit den Koppelkondensatoren die Verstärkung des Netzbrumms verhindern. Zur Verbesserung der Linearität sind die letzten beiden

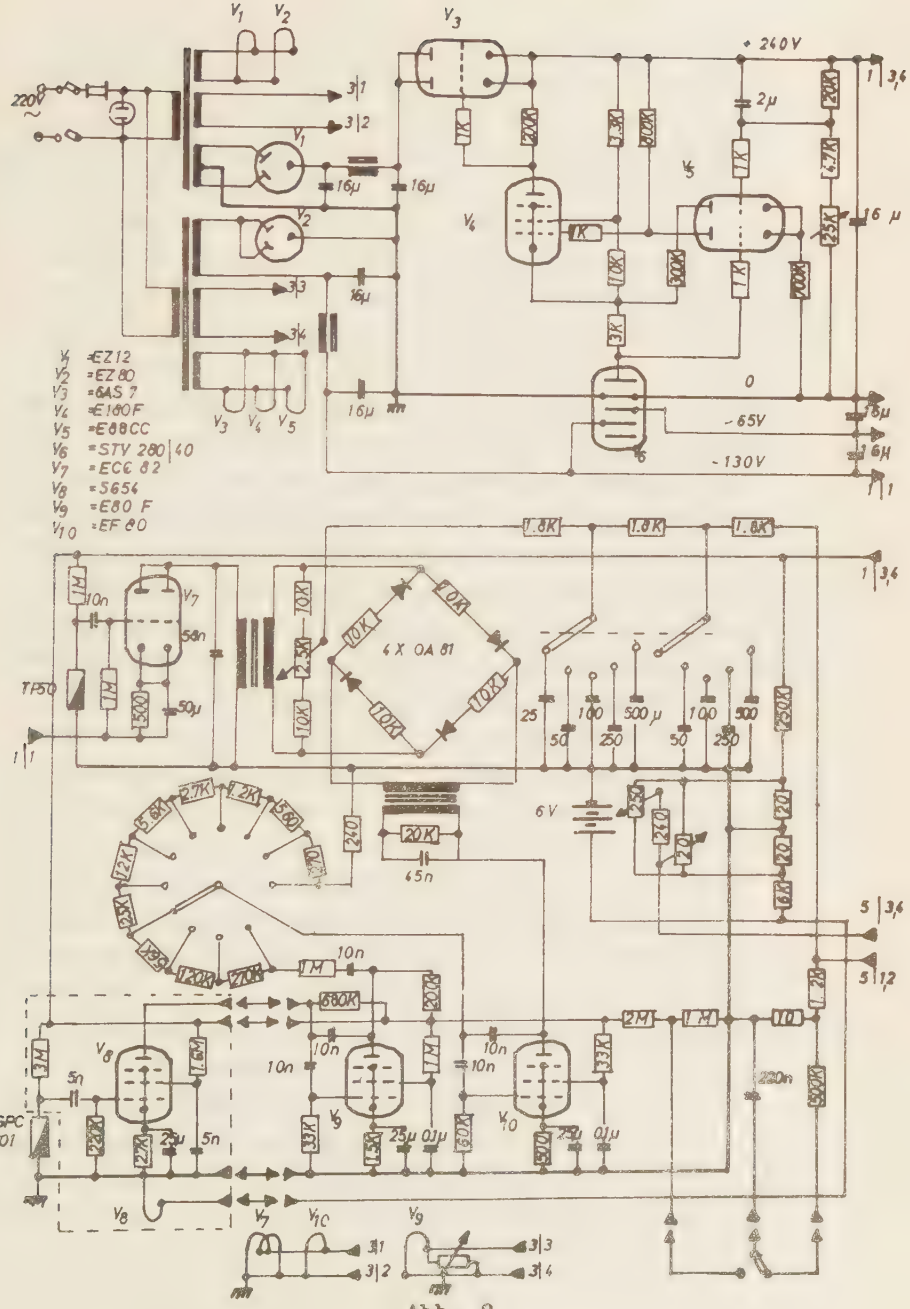

V1 = EZ 12
V2 = EZ 80
V3 = 6AS 7
V4 = E 180 F
V5 = E 88 CC
V6 = STV 280/40
V7 = ECC 82
V8 = 5654
V9 = E 80 F
V10 = EF 80
+ 240 V
- 65 V
- 130 V
4 X OA 81
6 V
GPC 201

Abb. 8

stufen gegengekoppelt. Die verstärkte Spannung wird aus dem Resonanzkreis symmetrisch ausgekoppelt und einem Gleichrichterring zugeführt. Dieser Gleichrichterring arbeitet als Phasendetektor. Die Referenzspannung wird von einer Photodiode (Siemens-TP 50) in Verbindung mit einer 6 V-Glühlampe erzeugt, die den Chopper abtastet. In einstufiger Resonanzverstärkung mit zwei parallelen Systemen der ECC 82 kommt die Referenzspannung auf einen Wert von etwa 15 V eff., und sie wird ebenfalls dem Gleichrichterring zugeführt. Die Röhre ECC 82 wird zwischen -130 und 0 Volt betrieben, weil sie einen hohen Strombedarf hat, und weil sie deshalb tunlichst nicht an dieselbe Anodenspannungsversorgung gelegt wird, wie der Signalverstärker, weil sonst eine Kopplung über die Anodenleitungen zu befürchten ist. Die gleichgerichtete Signalspannung wird symmetrisch zur Referenzspannung dem Gleichrichterring entnommen. Im Ausgangsfeld wird mit Hilfe einstellbarer R-C-Glieder die Zeitkonstante der Anzeige zwischen 0,01 und 3 sec gewählt entsprechend einer Bandbreite zwischen 30 und 0,1 Hz. Im Betrieb wurde fast immer mit der engsten Bandbreite gearbeitet. Der Signalausgang führt zum + Pol eines Schreibers mit 10 mV Endausschlag. Der - Pol des Schreibers liegt nicht unmittelbar an Masse sondern an einer Spannung, die zur Nullpunktseinstellung mit Hilfe eines Widerstandsnetzwerks zwischen - und + 20 mV gewählt werden kann. Durch einen am Wellenlängentrieb des Spektrometers angebrachten kleinen Schalter konnten Umdrehungsmarken als kurze elektrische Impulse von etwa 0,5 mV auf den Schreiber gegeben werden, die zur Wellenlängeneichung dienten.

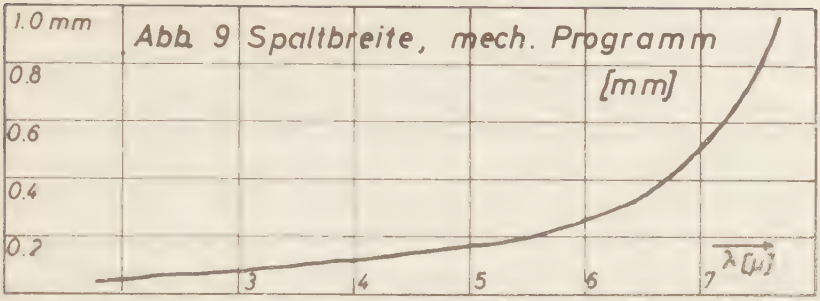
d) Leistungsfähigkeit.

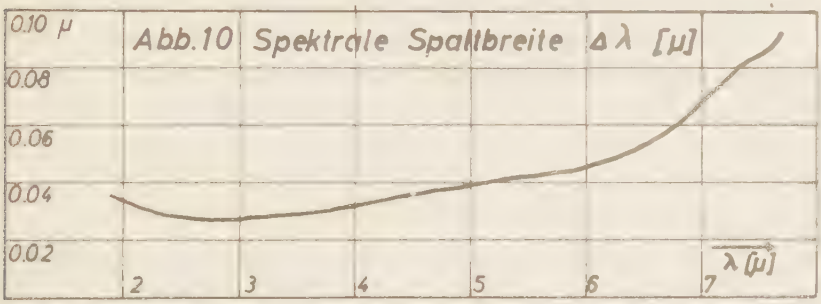
Ursprünglich ist die optische Ebene des 120-Gerätes als Horizontalebene gedacht, aber wir haben das Spektrometer um 90° gekippt montiert, sodaß die Achse M_3-M_2 der Abbildung 4 eine Vertikalachse wurde mit M_2 unten. Auf diese Weise steht nämlich der Detektor mit der Öffnung seines Dewar-Gefäßes nach oben. Man kann also einfach flüssigen Stickstoff einfüllen.

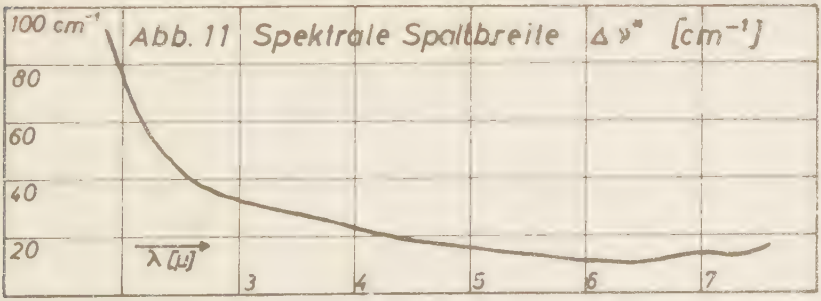
Die Reproduzierbarkeit der Energieanzeige ist leider nicht besonders gut. Zwei unmittelbar nacheinander aufgenommene Spektren werden zwar auf 1-2% in den Ordinaten reproduziert, aber wenn die Spektren an verschiedenen Tagen reproduziert werden, muß man mit 5-15% Abweichung rechnen. Diese Schwankungen in der Anzeige liegen nicht am Verstärker, sondern am Detektor selbst. Die Anzeige ist nämlich sehr stark von seiner Temperatur abhängig. Gibt man zu dem im Detektordewar befindlichen Stickstoff nur einige Tropfen flüssigen Sauerstoff hinzu, so ändert sich der Ausschlag um 10-20%. Da unser Stickstoff immer einen geringen und etwas schwankenden Sauerstoffgehalt hatte, konnte die langfristige Reproduzierbarkeit praktisch nicht verbessert werden. Die kurzzeitige Reproduzierbarkeit war am besten, wenn der Stickstoff in Abständen von etwa 20 min. aus einem größeren, abgedeckten Vorratsgefäß nachgefüllt wurde. Alle Versuche mit kontinuierlicher Nachfüllung führten zu schlechterer Ausschlagskonstanz.

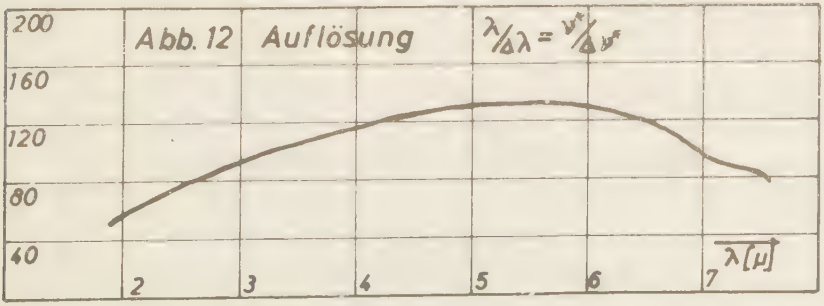
Um die atmosphärischen Wasserdampfspektren und das CO_2-Spektrum auszuschließen, wurde das ganze Spektrometer mit einem Gehäuse dicht abgeschlossen. Die dem Globar zugewandte Öffnung im Beleuchtungs-

teil wurde mit einem NaCl-Fenster versehen. Der zwischen Beleuchtungsteil und Monochromator ausgesparte Raum wurde mit einem Tubus ausgefüllt. Das ganze Spektrometer wurde dann mit trockenem Stickstoff gespült, der durch Verdampfen des flüssigen Stickstoffs in einem größeren Vorratsgefäß hergestellt wurde. Es wurde mit Durchflußraten zwischen 100 und 400 Liter gasförmigem Stickstoff je Stunde gearbeitet.
Zur Registrierung der Spektren wurde die Wellenlängenspindel des Monochromators mit konstanter Geschwindigkeit von einem Motor angetrieben. Um den Ausschlag am Schreiber während der Registrierung von 2 bis 7,6 μ nicht zu sehr abfallen zu lassen, und um nicht die Registrierung der Spektren zu häufig durch Verstellen des Spaltes unterbrechen zu müssen, wurde eine mechanische Verbindung zwischen Wellenlängenspindel und Spaltmikrometer hergestellt, die mit zunehmender Wellenlänge den Spalt immer weiter öffnet. Bei diesem Spaltprogramm blieb bei Proben mit hohem Reflexionsvermögen im ganzen Spektralbereich, wie beispielsweise gemahlenem NaCl oder Schwefelblüte, der Ausschlag am Schreiber immer zwischen den relativen Werten 60 und 100. Dabei wurde über den ganzen Bereich ein Signal/Rausch-Verhältnis von 200-400 bei einer Bandbreite von 0,1 Hz erreicht. Die Abbildungen 9-12 zeigen über der Wellenlänge als Abszisse die zu dem mechanischen Spaltprogramm gehörigen Spaltbreiten, die spektralen Spaltbreiten in Wellenlängen und Wellenzahlen sowie das Auflösungsvermögen. Für die Genauigkeit der Wellenlängeneichung gelten diese Angaben für das Auflösungsvermögen nicht, da die Wellenlängenei-


1.0 mm
0.8
0.6
0.4
0.2
Abb. 9 Spaltbreite, mech. Programm
[mm]
3
4
5
6
7
λ [μ]


0.10 μ
0.08
0.06
0.04
0.02
Abb. 10 Spektrale Spaltbreite Δλ [μ]
2
3
4
5
6
7
λ [μ]


100 cm⁻¹
80
60
40
20
Abb. 11 Spektrale Spaltbreite Δν̃ [cm⁻¹]
λ [μ]
3
4
5
6
7


200
160
120
80
40
Abb. 12 Auflösung
λ/Δλ = ν̃/Δν̃
2
3
4
5
6
7
λ [μ]

chung bei wesentlich kleineren Spaltbreiten und entsprechend schlechterem Signal/Rausch-Verhältnis aufgenommen wurde. Fehler in der Wellenlängeneichung und erst recht Abweichungen bei der Reproduktion der Wellenlängenablesung liegen weit unter den angegebenen Werten für die spektralen Spaltbreiten. Zur Wellenlängeneichung dienten die Banden des atmosphärischen Wassers und Kohlendioxids, die Absorptionen einer Polystyrolfolie von 70 µ Stärke und die Banden von gasförmigem CO, CH_4 und NH_3. In Abb. 13 ist die Eichkurve des Spektrometers wiedergegeben.

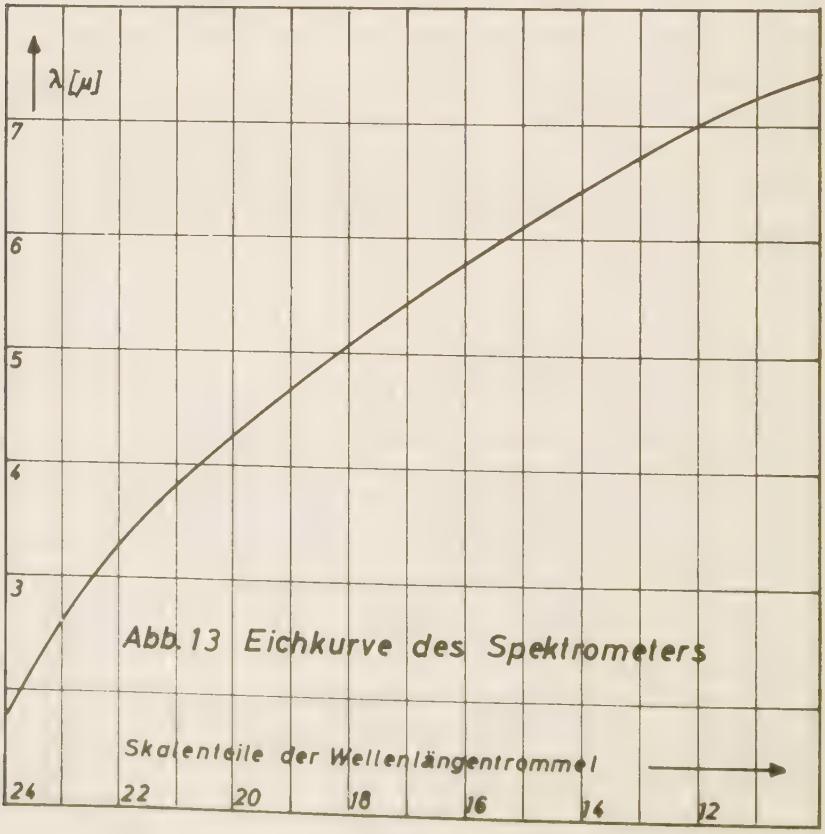


Abb. 13 Eichkurve des Spektrometers

Die vom Schreiber aufgezeichneten Spektren sind in dieser Form meist noch nicht endgültig brauchbar, weil sie erst noch auf einen Standard bezogen werden müssen, der 100% reflektiert. Einen solchen Standard gibt es aber im Infrarot nicht einmal annähernd. Deshalb bezieht man sich am besten bei der Untersuchung adsorbierter Substanzen auf das Reflexionsspektrum des reinen Adsorbens. Es wurden daher immer mehrere Spektren nacheinander aufgenommen, und nachträglich wurde punktweise das Verhältnis von Probenintensität zur Referenzintensität gebildet und aufgezeichnet.

3) Messungen.

a) Äthylen an einem Al_2O_3-SiO_2-Katalysator.

Als erstes Meßbeispiel wurde die Adsorption von Äthylen an einem Mischkatalysator aus Al_2O_3 und SiO_2 untersucht. Der Katalysator wurde uns von den Koninklijke Zwafelzuurfabrieken, Amsterdam, zur Verfügung gestellt und hat eine Oberfläche von über 500 qm/g. Er dient normalerweise als Crackkatalysator.

Ähnliche Untersuchungen über die Adsorption von Äthylen an Al_2O_3 sind neuerdings von Lucchesi, Charter und Yates in streuender Transmission gemacht worden (21), und es war daher interessant, die Ergebnisse zu vergleichen. Leider konnten wir mit unserem Spektrometer nicht dieselbe Auflösung erreichen, wie diese Autoren, weil uns kein Gitterspektrometer zur Verfügung stand.

Zur Aufnahme der Spektren wurde der Mischkatalysator zuerst 2 Stunden bei 600°C vorgeglüht und dann im Vakuum bei einem Druck unter 10^{-5} Torr weitere 24 Stunden bei 420°C ausgeheizt. Die dafür verwandte Apparatur zeigt Abbildung 14. Die eigentliche Reflexionsküvette war mit einem NaCl-Fenster versehen, das mit Araldit aufgekittet war. Das Ausheizgefäß konnte um seinen Schliff gedreht werden, sodaß der ausgeheizte Katalysator in die Reflexionsküvette hineinfiel, ohne daß die Apparatur vom Pumpstand getrennt werden mußte. Es wurde dann das Spektrum des ausgeheizten Katalysators aufgenommen. Anschließend wurden 500 Torr Äthylen eingelassen. Die Spektren 1-5 im Anhang zeigen das Spektrum des ausgeheizten Katalysators, bezogen auf NaCl als Standard, und die Spektren des adsorbierten Äthylens unmittelbar nach dem Einlassen,

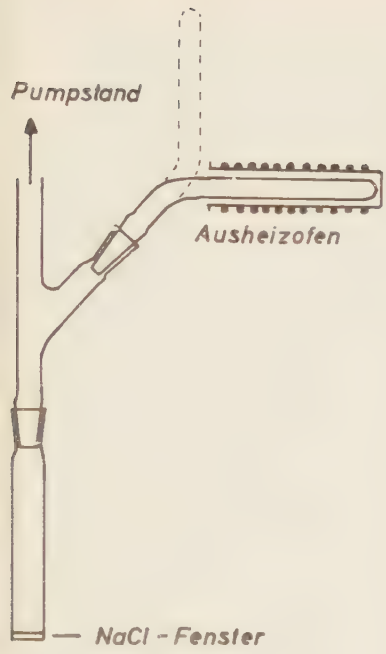


Abb. 14

2 Stunden, 9 Stunden und 60 Stunden später, bezogen auf den ausgeheizten Katalysator.

Deutlich ist der langsame Verlauf der Adsorptionsreaktion zu erkennen, die auch nach 60 Stunden noch nicht im Gleichgewicht war. Bei allen Spektren erkennt man eine kräftige Bande bei 2950-2960 cm^{-1} und eine zweite bei 2860 cm^{-1}. Wir können diese Banden auf die Bildung von CH_3-Gruppen zurückführen, deren asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen normalerweise (30) bei 2962 $\pm$ 10 und 2872 $\pm$ 10 cm^{-1} liegen. Leider gestattet die Auflösung uns nicht, zu erkennen, ob außerdem auch Banden bei 2926 und 2853 cm^{-1} auftauchen, die von $-CH_2$-Gruppen herrühren, und die von den oben genannten Autoren mit großer Deutlichkeit gefunden worden sind. Auch aus den Deformationsschwingungen läßt sich da nichts entnehmen, weil die Bande bei 1460 cm^{-1} sowohl von CH_2- als auch von CH_3-Gruppen herrühren kann, während die Bande bei 1370 cm^{-1} nur von CH_3-Gruppen erzeugt wird, deren Existenz also auch aus dieser Bande hervorgeht. Sicher ist aber, daß keine CH-Valenzschwingungen auftreten, die aus Vinylgruppen stammen, denn alle CH-Valenzschwingungen in ungesättigten Gruppen absorbieren bei höheren Wellenzahlen als 3030 cm^{-1}. Auch das Spektrum des gasförmigen Äthy-

lens fehlt. Man kann daraus schließen, daß die reflektierten Lichtstrahlen nur sehr kleine Wege im Gasraum zurückgelegt haben. Daß aber an der Oberfläche nicht nur CH_3-Gruppen, sondern wahrscheinlich C_2H_5-Gruppen vorliegen, kann man aus dem Auftreten der Absorption bei 2720 cm^{-1} entnehmen. Diese Absorption ist zwar noch nicht eindeutig zugeordnet, aber sie scheint für n-Alkyle von C_2H_5 an aufwärts typisch zu sein. Bei Methylgruppen findet man sie höchstens sehr schwach. Man vergleiche dazu beispielsweise die Spektren von Zinntetraäthyl, Diäthylsulfid, Diäthyläther und Ameisensäureäthylester mit den entsprechenden Methylverbindungen (alle Spektren in der Sadtler-Kartei (29)). Diese Feststellung läßt allerdings noch die Möglichkeit offen, daß größere n-Alkyle an der Oberfläche vorliegen, aber deren Anwesenheit würde im Spektrum auch ein starkes Hervortreten der CH_2-Schwingungen hervorrufen.

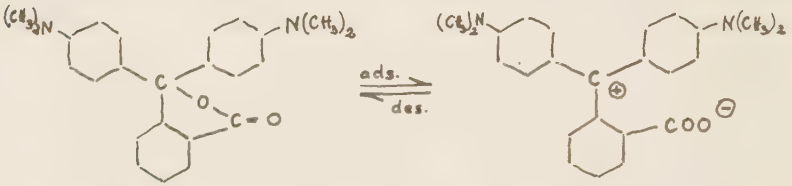
Wenn nun an der Oberfläche tatsächlich Äthylgruppen vorliegen, taucht die Frage auf, woher das fünfte H-Atom kommt. Es liegen an der Oberfläche genügend viele OH-Gruppen vor, um diese H-Atome zu liefern. Aber Lucchesi, Charter und Yates, die zu ähnlichen Ergebnissen kommen, haben bei Versuchen mit deuterierten Oberflächen keine CD-Schwingungen und bei Versuchen mit Adsorption von C_2D_4 keine CH-Schwingungen gefunden. Sie nehmen an, daß der Wasserstoff aus anderen Äthylenmolekülen stammt. Was aber mit den stärker ungesättigten Resten geschehen soll, bleibt unklar, und es erscheint nicht sehr wahrscheinlich, daß derartige Reste im Spektrum völlig verborgen bleiben sollten. Andererseits beobachten wir ein starkes Ansteigen der reflektierten Intensität bei 3750 cm^{-1} auf über 100% des ursprünglichen

Wertes. Das bedeutet, daß während der Adsorption OH-Gruppen, die ursprünglich auf dem Katalysator vorhanden waren, und die an dieser Stelle absorbieren (Spektrum 1), abgebaut werden, was die Entstehung von Äthylgruppen, eventuell in der Form $O\text{-}C_2H_5$ erklären könnte.
Spektrum 1 läßt auch erkennen, daß dieser sehr feine Crackkatalysator ein sehr schlechtes Beispiel für die Anwendung der Reflexionsspektroskopie im Infraroten ist, denn er reflektiert bei längeren Wellen nur einen sehr kleinen Bruchteil des Lichts, was weniger auf seine Eigenabsorption als auf die stark abnehmende Lichtstreuung zurückzuführen ist. Wir haben hier ein typisches Beispiel für eine Substanz, bei der die Spektren leichter und besser in streuender Transmission aufzunehmen sind. Eine Auswertung der Reflexionsspektren mit der Kubelka-Munk-Funktion wäre hier völlig sinnlos.

b) Malachitgrünlacton an NaCl.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für unser Spektrometer knüpft an Arbeiten von Kortüm, Vogel und Olkrug an (8,10). Die Autoren beobachten beim Vermahlen von Malachitgrünlacton (kurz MGL) mit hochtrockenem NaCl eine Veränderung der Farbe. Das MGL ist eine farblose Substanz, und nach dem Vermahlen waren die Proben blau. Das Spektrum zeigt im Sichtbaren Banden, die in ihrer Lage denen des Malachitgrüns entsprechen. Im ultravioletten Bereich dagegen findet man das unveränderte Spektrum des Lactons. Setzt man die Proben dem Einfluß von atmosphärischer Feuchtigkeit aus, so verschwindet die blaue Farbe, und es bleibt nur noch das ursprüngliche Spektrum des Lactons übrig. Man schloß

aus diesen Beobachtungen, daß beim Vermahlen teilweise der Lactonring aufgetrennt wird, wobei ein Zwitterion entsteht, dessen mesomere Strukturen ganz denen des Malachitgrüns entsprechen.



Um das zu überprüfen, wurden von uns jetzt die dazugehörigen Infrarotspektren aufgenommen. Es wurden zur Vermeidung von Feuchtigkeit 20,3 g NaCl Einkristallbruchstücke nach 20stündigem Vorglühen bei 600°C mit 26,0 mg MGL vermahlen. Das intensiv blau gefärbte Pulver wurde in trockener CO_2-Atmosphäre in kleine Küvetten abgefüllt, die mit einem 0,5 mm starken NaCl-Fenster versehen waren und mit einem Schliffstopfen gasdicht verschlossen wurden. Es wurde das Spektrum der Probe aufgenommen und anschließend wurde die Probe der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Nach der Entfärbung des Pulvers wurde ein neues Spektrum aufgenommen. Spektrum 6 zeigt MGL an trockenem NaCl, bezogen auf reines trockenes NaCl. Spektrum 7 zeigt MGL an NaCl nach der Desorption durch atmosphärisches Wasser, bezogen auf reines NaCl, das ebenfalls der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt worden war, um das Spektrum des adsorbierten Wassers zu eliminieren. Die Banden bei 1738 bezw. bei 1758 cm^{-1} sind die Carbonylabsorptionen des Lactonrings (30), die Banden bei 1615 und 1525 cm^{-1} sind Ringfrequenzen der Benzolringe, und die Banden bei 1590 und 1370 cm^{-1} in Spektrum 6 sind die Schwingungen der ionisierten Karboxylgruppe (30). Nach dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit verschwindet die Bande bei

1590 cm^{-1} völlig, und die Bande bei 1370 cm^{-1} wird viel schwächer (der Rest dürfte die symmetrische Deformation der CH_3-Gruppen sein). Das entspricht den Erwartungen. Es tritt aber auch im Spektrum 6 die Lactonfrequenz fast in derselben Stärke auf, wie in Spektrum 7 nach der Desorption. Wahrscheinlich ist also nur ein kleiner Teil der Lactonringe aufgetrennt. Auffällig ist dabei, daß die Lactonfrequenz im adsorbierten Zustand 20 cm^{-1} kleiner ist, als nach der Desorption. Schon die Frequenz des freien Lactons liegt mit 1758 cm^{-1} niedriger, als die Frequenz gesättigter Lactone, weil die ungesättigte Bindung in $\alpha\beta$-Stellung zusätzliche mesomere Formen ermöglicht, die der C=O-Bindung einen erhöhten Einfachbindungsanteil zukommen lassen. Da die Adsorption des MGL an NaCl wahrscheinlich stark elektrostatischen Charakter hat, kann man annehmen, daß diese polaren Formen im elektrischen Felde der Na^+- und Cl^--Ionen energetisch günstiger werden, sodaß der Einfachbindungsanteil in der Carbonylbindung weiter zunimmt und entsprechend die Schwingungsfrequenz abnimmt. Diese Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kortüm, Vogel und Olkrug.

c) Blausäure an verschiedenen Metalloxiden.

Als drittes Anwendungsbeispiel für unser Spektrometer wurde die Adsorption von Cyanwasserstoff an verschiedenen Metalloxidoberflächen bei Zimmertemperatur studiert. Für diese Versuche wurden Küvetten der in Abbildung 15 gezeigten Bauart benutzt. Als Adsorbentien wurden verwandt der schon bei der Adsorption von Äthylen benutzte Mischkatalysator,

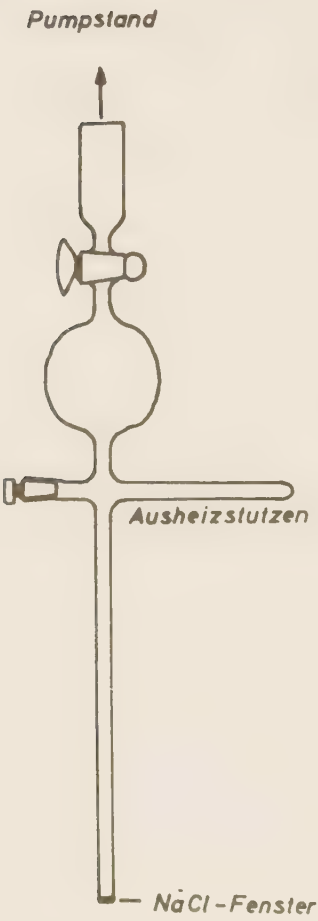


Abb. 15

Aluminiumoxid in zwei Sorten (Al_2O_3-I ist Merck-Aluminiumoxid aktiv sauer Nr. 1078, Al_2O_3-II ist Merck-Aluminiumoxid aktiv basisch Nr. 1076), SiO_2 als Aerosil (Degussa, 38 qm/g), MgO (Merck) und Ceroxid (CeO_2 puriss. Fluka). Die Oxide wurden einige Stunden bei 600°C vorgeglüht und dann in den Ausheizstutzen der Küvette eingefüllt und minimal 5 Stunden im Vakuum bei 10^{-5}-10^{-6}Torr und 420°C entgast. Dann wurde der Hahn der Küvette geschlossen und das Gefäß vom Pumpstand abgetrennt. Das Kugelvolumen diente nur als Ballastvolumen. Zur Aufnahme der Spektren wurde das ausgeheizte Pulver auf das NaCl-Fenster aufgeschüttet. Die Fenster wurden aus Spaltstücken hergestellt und für jeden Versuch neu auf einen kleinen Planschliff mit Araldit aufgekittet, auf eine Stärke von 0,5 mm abgeschliffen und poliert. Die Blausäure (HCN bezw. DCN) wurde aus KCN mit 40%iger H_2SO_4 (D_2SO_4) hergestellt und zur Aufbewahrung mit einem Tropfen H_2SO_4 (D_2SO_4) stabilisiert. Sie enthielt geringe Mengen Wasser (D_2O) als Verunreinigung.

Das Spektrum 8 zeigt die Absorptionen von HCN und DCN in Durchsicht. Die Spektren 9-24 sind Spektren von adsorbiertem HCN, die Spektren 25-34 sind Spektren von adsorbiertem DCN.
Am einfachsten ist das Spektrum von HCN an SiO_2 (Spektrum Nr. 9). Es zeigt außer einer OH-Bande bei 3520 cm^{-1} nur noch zwei Banden bei 3240 und 2105 cm^{-1}. Das Erscheinen der letzten beiden Banden ist völlig reversibel, das heißt, beim Abpumpen des Gasinhalts in der Küvette verschwinden diese Banden. Dieselben Banden sind auch bei allen anderen HCN-Spektren vorhanden. Die erste Bande wird allerdings häufig von anderen Banden überdeckt und ist deshalb bei einigen Spektren kaum zu erkennen. Am deutlichsten ist sie in den Spektren 10, 13, 16 und 18. Ihre Lage schwankt zwischen 3180 und 3290 cm^{-1}. Die zweite Bande ist in allen HCN-Spektren 9-24 deutlich zu erkennen und liegt mit großer Lagekonstanz bei 2100 $\pm$ 5 cm^{-1}. Beim Abpumpen des Gasinhalts verschwinden beide Banden oder werden stark geschwächt (Spektrum 12 und 15).
Es liegt nahe, diesen Banden die Grundschwingungen ν_3 und ν_1 des HCN-Moleküls zuzuordnen (über die Zuordnung der Grundschwingungen im HCN-Molekül siehe Abb. 16). Das Gasspektrum zeigt die Schwingung ν_3 mit großer Intensität bei 3312 cm^{-1} (Spektrum 8). Auch bei 2100 cm^{-1} wird im Gaszustand eine Bande beobachtet, aber nur mit einem zwanzigstel der Intensität der Schwingung ν_3. Bei den adsorbierten

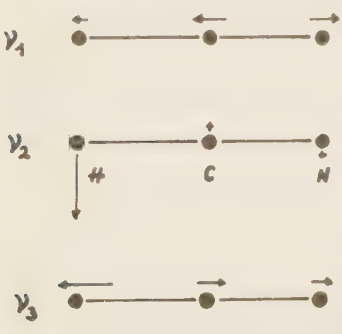


Abb. 16

HCN-Molekülen aber tritt die Bande bei 2100 cm^{-1} mit ähnlicher Intensität auf, wie die Bande bei 3300 cm^{-1}. Nach Choi und Barker (32) und nach Herzberg (31) ist die Bande bei 2100 cm^{-1} auch garnicht der Grundschwingung ν_1 zuzuordnen, sondern es soll sich dabei um den zweiten Oberton der Deformationsschwingung ν_2 bei 712 cm^{-1} handeln. Die Autoren nehmen an, daß die Grundschwingung ν_1, im Infraroten wie auch im Ramaneffekt erlaubt, im Infraroten nicht beobachtet wird, weil das HCN-Molekül in Hinsicht auf die CN-Bindung dem N_2-Molekül sehr ähnlich ist, dessen Schwingung ja inaktiv ist. Bei unserer Bande bei 2100 cm^{-1} kann es sich aber kaum um die Oberschwingung der Deformation handeln, denn erstens ist die Intensität dazu zu groß, zweitens müßte man dann außer der zweiten Oberschwingung auch noch die erste bei 1400 cm^{-1} beobachten, was aber nicht oder nur mit geringer Intensität der Fall ist, und drittens könnte die Oberschwingung bei adsorbierten Molekülen nicht mit dieser Schärfe und Lagekonstanz und wahrscheinlich auch nicht an dieser Stelle gefunden werden, weil die Deformationsschwingung bei der Adsorption sicher eine kurzwellige Verschiebung erfährt.

Um unsere Vermutung, daß im adsorbierten Molekül die Schwingung ν_1 eine beträchtliche Infrarotaktivität gewinnt, zu prüfen, wurden entsprechende Versuche mit der Adsorption von Leuteroblausäure durchgeführt. Bei DCN liegt die Schwingung ν_1 bei 1920 cm^{-1} weit von der Schwingung $3\nu_2$ bei etwa 1710 cm^{-1} getrennt. Die Spektren 25, 26, 28, 30, 32 und 33 zeigen alle deutlich eine Bande bei etwa 1920 cm^{-1}, die, wie die Spektren 27, 29, 31 und 34 zeigen, beim Abpumpen des Gasinhalts verschwindet oder geschwächt wird. Eine Bande bei 1710 cm^{-1} ist nicht

zu finden.
Aus diesen Ergebnissen schließen wir, daß HCN an die Oberfläche locker und im Gleichgewicht mit gasförmigem HCN gebunden wird, wahrscheinlich mit einer Wasserstoffbrückenbindung. Diese Annahme wird im Einzelnen durch folgende experimentelle Ergebnisse nahegelegt:
1. Die Schwingung ν_3 wird von 3312 auf 3290-3180 cm^{-1} verschoben, analog zu den entsprechenden Effekten bei OH- bezw. NH- Brückenbindungen.
2. Deformationsschwingungen (Oberschwingungen) werden nicht beobachtet, was auf eine Einschränkung der Beweglichkeit des H-Atoms deutet (Abb. 16).
3. Die "pseudoinaktive" Schwingung ν_1 wird mit hoher Intensität beobachtet.
Diese Deutung läßt sich mit einigen Literaturergebnissen noch weiter unterbauen:
1. Daß ≡C-H -Gruppen zu Wasserstoffbrückenbindungen fähig sind, ist bekannt (33) und beruht auf der erhöhten Elektronegativität des -C≡ -Atoms. Messungen der Dielektrizitätskonstante an flüssigem HCN (34, 35) und thermodynamische Überlegungen (36) lassen auf Wasserstoffbrücken in HCN sowohl in flüssigem als auch im gasförmigem Zustand schließen.
2. Infrarotspektren von HCN-Kristallen (37) zeigen die Schwingung ν_3 um 180 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben, die Schwingung ν_2 mit nur geringer Intensität und kurzwellig verschoben und die Schwingung ν_3 mit hoher Intensität bei 2100 cm^{-1}. Die Autoren schließen auf kettenförmige Assoziation durch Wasserstoffbrücken.
3. Hyde und Hornig (38) ermitteln aus den genauen Integralintensitätsmessungen der Fundamentalbanden von HCN und DCN die Einzeldipolmomente für die CN- und die CH-Bindung sowie deren Änderung bei den

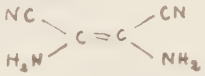
Schwingungen. Dabei ergibt sich, daß die Deutung von Choi und Barker für die geringe Aktivität der Schwingung ν_1 (HCN ~ N_2) nicht richtig ist. Diese Deutung müßte ja noch besser bei DCN zutreffen. Bei DCN ist die Absorption der Schwingung ν_1 aber viel stärker als bei HCN. Es ergibt sich vielmehr, daß die Dipolmomentsänderungen der CH- und der CN-Bindung bei dieser Schwingung entgegengesetzt sind. Beim HCN-Molekül kompensieren sie sich fast völlig. Im DCN-Molekül ist das nicht mehr der Fall. Außerdem führen Hyde und Hornig die Gasbanden bei 2100 cm^{-1} im Wesentlichen auf dimere Moleküle zurück, weil die Einzelbanden bei 2110 und 2098 cm^{-1} quadratisch mit dem HCN-Druck ansteigen.

Daß bei uns die HCN-Moleküle tatsächlich an die Oberfläche gebunden sind und nicht untereinander assoziiert an der Oberfläche vorliegen, schließen wir daraus, daß das Verhältnis der Absorption von ν_3 und ν_1 bei den verschiedenen Adsorbentien recht stark variiert. So zeigt beispielsweise Spektrum 10 ν_3 stark und ν_1 schwach, während es bei Spektrum 16 umgekehrt ist. Auch die Frequenzverschiebungen von ν_3 sind unterschiedlich. Schließlich erscheint die Bande ν_1 auch bei geringem HCN-Druck sofort, was darauf schließen läßt, daß sie nicht auf eine Reaktion mehrerer HCN-Moleküle zurückgeht.

Außer in Spektrum 9 gibt es neben den bisher genannten Banden noch weitere Absorptionen. Die Spektren von HCN an den verschiedenen Adsorbentien zeigen mehr oder weniger breite Absorption zwischen 3000 und 3500 cm^{-1}, bei den DCN-Spektren liegt die entsprechende Absorption bei 2450 cm^{-1}. Bei den meisten ist außerdem noch eine ziemlich scharfe Bande bei 2220-2240 cm^{-1} und breite Absorption

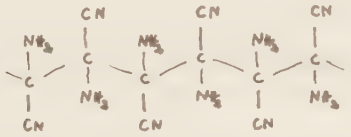
bei 1600 cm^{-1} zu finden. Gleichzeitig mit dem Erscheinen dieser Banden im Infrarotspektrum färben sich die Adsorbentien gelblich oder bräunlich. Nur Nur bei beiden Aluminiumoxidsorten tritt eine deutliche Rotfärbung auf, die auf eine Bande bei 550 mμ zurückgeht, und die unter Atmosphäreneinfluß verschwindet. Wir gehen sicher nicht fehl, wenn wir genannten Banden und die Färbung auf eine Polymerisation der Blausäure an den Oberflächen zurückführen. Von der Blausäure sind verschiedene polymere Formen bekannt:

1. Dimere Blausäure, nicht sehr sicher (39).
2. Trimere Blausäure = 1,3,5-Triazin (40).
3. Tetramere Blausäure mit der Struktur (41,42):

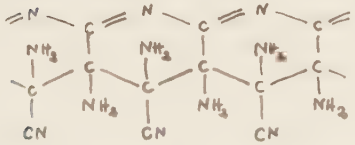


4. Azulminsäuren mit folgenden Strukturen (39):

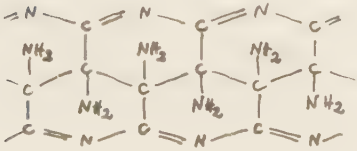
α)



β)



γ)



Unsere Spektren haben viel Ähnlichkeit mit dem Spektrum einer Azulminsäure, die unter Wasserausschluß polymerisiert wurde und die etwa die Struktur β hat (39). Eine Struktur der Form γ kann bei uns nicht vorliegen, weil wir immer die Nitrilbande bei 2220-2240 cm^{-1} (30) finden. Die NH-Valenzbande ist deutlich zwischen 3500 und 3000 cm^{-1} zu erkennen, aber sie ist bei unseren Spektren 10-24 meist stark verbreitert, was auf Assoziationen oder Brückenbindungen zur Oberfläche schließen läßt. In den Spektren 18, 19, 20 und 21 aber lassen sich wenigstens andeutungsweise die symmetrische und die asymmetrische NH_2-Valenzschwingung bei etwa 3340 und 3450 cm^{-1} erkennen. Bei den Spektren von adsorbiertem DCN liegt die NH-Valenzschwingung bei 2450 cm^{-1} und ist gut von der Schwingung ν_3 des adsorbierten DCN zu trennen. Sie erscheint deutlich in allen Spektren 25-34. Über die Deformationsschwingungen der NH_2-Gruppen kann man aus unseren Spektren nichts eindeutiges entnehmen. Wahrscheinlich machen sie einen Teil der Absorption bei 1600 cm^{-1} aus, aber in der Nähe liegen auch die Schwingungen der C=C und C=N -Doppelbindung. Das Auftreten einer C=N-Bindung sollte man allerdings noch an der kurzwelligen Flanke des Absorptionsgebietes bei 1600 cm^{-1} erkennen können, aber bei unseren Spektren mit Ausnahme der Spektren 20, 21, 22, 32 und 33, die alle an Ceroxid als Adsorbens aufgenommen sind, finden wir nichts dergleichen. Allerdings ist auch in den von Völker (39) angegebenen Spektren der Azulminsäuren β und γ keine entsprechende Absorption zu finden.

Die an Ceroxid aufgenommenen Spektren machen in verschiedener Hinsicht eine Ausnahme. In ihnen finden wir eine scharfe Bande bei 1685 cm^{-1} und eine

breitere bei 1610 cm^{-1} (Spektren 20, 21, 22). Die zweite bleibt auch bei den entsprechenden DCN-Spektren unverändert (Nr. 32, 33, 34), aber die erste wird nach 1660 cm^{-1} verschoben. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die C=N-Schwingung einer Iminogruppe, die durch die Deuterierung noch eine merkliche langwellige Verschiebung erfährt. Solche Gruppen sind bei Azulminsäuren als Kettenabschlußgruppen zu erwarten. Beim Erhitzen des Ceroxids scheinen diese Gruppen wegzureagieren, jedenfalls verschwindet die Bande bei 1685 cm^{-1}, und man findet hinterher im Gasraum NH_3. Eine weitere Besonderheit der Spektren an Ceroxid ist die Tatsache, daß an der typischen Stelle der Nitrilbande bei 2220-2240 cm^{-1} nur eine schwache Schulter erscheint, während eine starke Bande bei 2180 cm^{-1} erscheint. Wir schließen daraus, daß fast alle Nitrilgruppen in der Isoform -NC vorliegen (30). Diese Besonderheiten und die Tatsache, daß Blausäure an den Ceroxidoberflächen sehr schnell und schon bei geringem Dampfdruck mit sich selbst reagiert (Spektrum 32 mit 10 Torr DCN unmittelbar nach dem Einlassen!) scheinen auf Eigenschaften des Ceroxids hinzuweisen, die vielleicht auch für seine besondere katalytische Aktivität bei der Herstellung von Blausäure aus CO und NH_3 verantwortlich sind.

Ob die entstehenden polymeren Produkte an den verschiedenen Oberflächen Azulminsäuren von undefinierter Molekülgröße sind, oder ob definierte Produkte entstehen, ist aus den Spektren nicht zu entnehmen. Speziell bei Aluminiumoxid als Adsorbens spricht die bei der Reaktion auftretende rote Färbung und die sichtbare Bande für die Entstehung eines definierten Produktes; dafür spricht auch

die Tatsache, daß man an Aluminiumoxid durch Überleiten von HCN bei Zimmertemperatur mit guter Ausbeute tetramere Blausäure herstellen kann (41). Für die Entstehung von 1,3,5-Triazin gibt es keine Hinweise.

Bei einigen unserer Spektren, besonders gut an dem Mischkatalysator und an saurem Al_2O_3, erscheint eine Bande bei 2150 cm^{-1} (Spektren 10, 11, 13, 16, 25, 26), teilweise sogar mit beträchtlicher Intensität. Diese Bande verschwindet mit beim Abpumpen des Gasinhaltes (Spektrum 12, 15, 27). Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Dicyan, dessen asymmetrische CN-Schwingung bei 2149 cm^{-1} liegt und das nur locker adsorbiert ist. Es entsteht sicher nicht als Nebenprodukt bei der Polymerisation, denn in den Spektren 10 und 13 ist die Bande schon mit beträchtlicher Stärke vorhanden, obwohl die Polymerisation noch kaum eingesetzt hat. Damit steht in Einklang, daß die Dicyan-Bande nur an Adsorbentien beobachtet wird, die auch im H-D-Isotopenaustausch hohe Aktivität besitzen.

Auf diesen Austausch wollen wir zum Schluß dieses Punktes noch kurz eingehen. Unsere Adsorbentien enthalten ja alle in gewissem Maße auch noch nach dem Ausheizen OH-Gruppen. Am stärksten sind die OH-Banden beim Mischkatalysator (Spektrum 1), ebenfalls recht stark an den Aluminiumoxiden, schwächer beim MgO und fast nicht vorhanden beim CeO_2. In den Spektren 25-31 kann man sehr deutlich den Austausch der H-Atome an der Oberfläche gegen D-Atome aus dem DCN beobachten. Die entstehenden OD-Gruppen verraten sich in den Spektren 25, 26, 27, 30 und 31 durch eine scharfe Absorption bei 2755 cm^{-1}, bei den Spektren 28 und 29 zeigt sich eine breite Absorptionsflanke von 2755 cm^{-1} zu längeren Wellen.

Wenn OD-Gruppen entstehen, dann müssen dafür OH-Gruppen verschwinden, und infolgedessen entsteht bei 3650-3750 cm^{-1} eine inverse Bande, bei der die reflektierte Intensität die Standardintensität übersteigt. Nicht nur bei den OH- und OD-Gruppen zeigt sich der Isotopenaustausch, sondern es treten entsprechend neben den DCN-Spektren auch die HCN-Spektren auf in einem Maße, das nicht durch die 5% HCN, die unser DCN etwa enthielt, erklärt werden kann. Auch fehlen diese Spektren am Ceroxid (Spektren 32, 33, 34), weil dort keine OH-Gruppen vorhanden sind. Die sehr leichte Austauschbarkeit der H-Atome am Mischkatalysator spricht übrigens auch dafür, daß bei unseren Versuchen mit der Adsorption von C_2H_4 das fünfte H-Atom in den Äthylgruppen aus den OH-Gruppen der Oberfläche stammt.

C) Schluß. Apparative Verbesserungsmöglichkeiten.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß die Reflexionsspektroskopie im Infraroten ein brauchbares Werkzeug für chemische Anwendungen und besonders für die Untersuchung adsorbierter Moleküle ist. Das von uns erbaute Spektrometer hat aber noch beträchtliche apparative Mängel, die einerseits die Brauchbarkeit unserer Ergebnisse beeinträchtigen und andererseits das Arbeiten mit dem Spektrometer erschweren. Abschließend wollen wir einige Verbesserungsvorschläge machen, die sich aus dieser Arbeit ergeben haben.

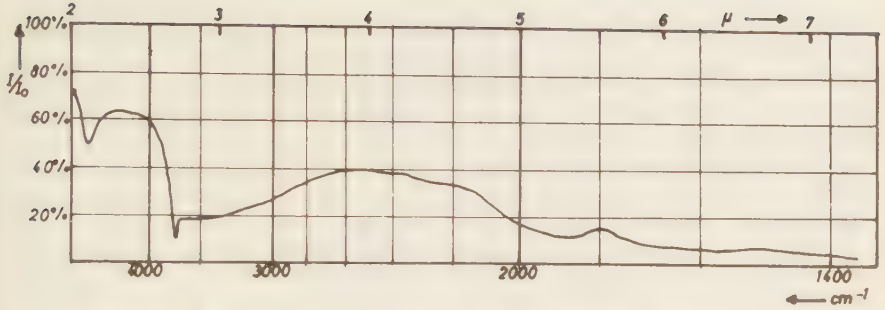
Die optische Anordnung mit dem spiegelnden Halbellipsoid hat sich sehr gut bewährt. Eine Verbesserung dieser Anordnung aber könnte man durch eine Verkleinerung des beleuchteten Flecks auf der Probe erreichen, denn damit würden sich die Abbildungsfehler im Ellipsoid verringern, und es würde weniger Licht verloren gehen. Es wäre möglich, nach Art der Ramanspektroskopie (43) das ober und untere Drittel des Austrittsspalts jeweils rechts und links neben die Spaltmitte virtuell abzubilden. Man könnte auf diese Weise in unserer Anordnung die Probe auf einer Fläche von 2 X 2 mm beleuchten. Das würde auch Vorteile bei der Auswahl des Detektors mit sich bringen, denn einerseits lassen sich Halbleiterdetektoren mit Flächen von 2 X 2 mm mit viel geringerem Rauschpegel herstellen, als bei Flächen von 0,8 X 5 mm, und andererseits wäre dann auch die Anwendung eines normalen Golaydetektors möglich, mit dem man das Spektralgebiet noch zu längeren Wellen ausdehnen könnte.

Im Interesse genauerer Messungen für quantitative Auswertungen, eventuell für kinetische Untersuchun-

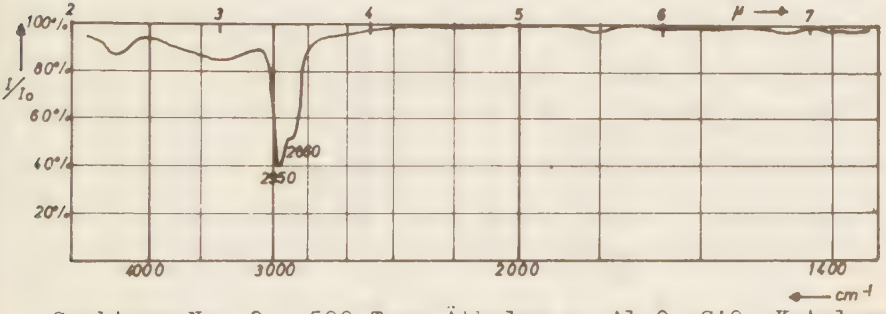
gen sollte unbedingt von der Einstrahl-Methode zu einer Zweistrahlmethode übergegangen werden. Wie das konstruktiv möglich ist, zeigt als Beispiel die in Abbildung 3 wiedergegebene Anordnung der Firma Beckmann. Auf alle Fälle sollte man sich nicht auf die Reflexion eines Standards beziehen, sondern man sollte als Referenz unmittelbar die beleuchtende Infrarotstrahlung verwenden.
Bei Berücksichtigung dieser Verbesserungsmöglichkeiten scheint es möglich, aus der Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion ein handliches und für die Oberflächenchemie sehr nützliches Werkzeug zu machen.

Anhang

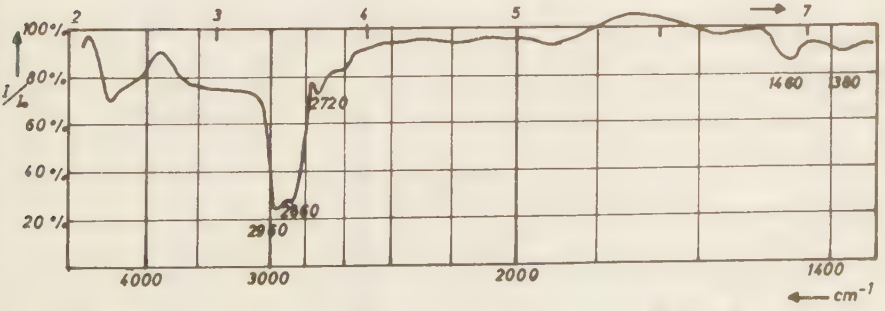
1) Spektren.



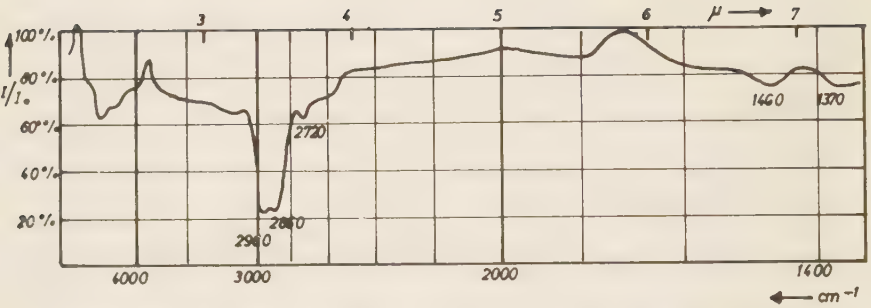
Spektrum Nr. 1 Al_2O_3-SiO_2-Katalysator gegen NaCl als Standard



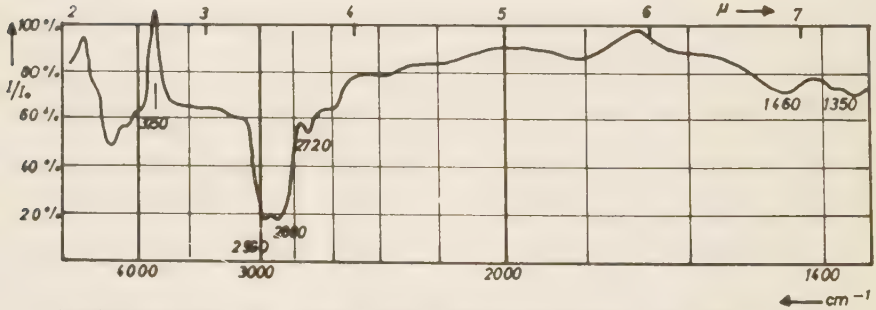
Spektrum Nr. 2 500 Torr Äthylen an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator unmittelbar nach dem Einlassen



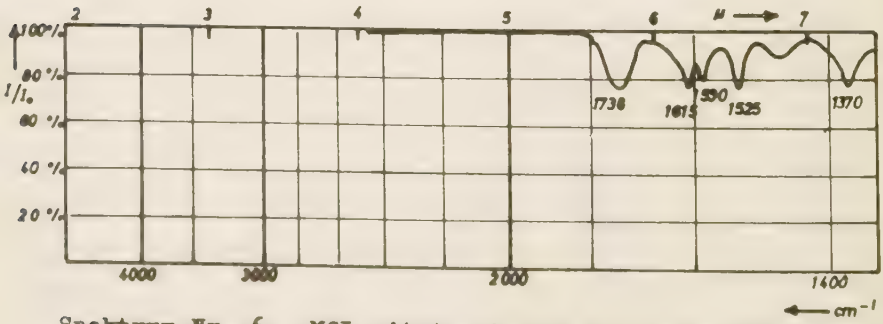
Spektrum Nr. 3 500 Torr Äthylen an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator nach 2 Stunden



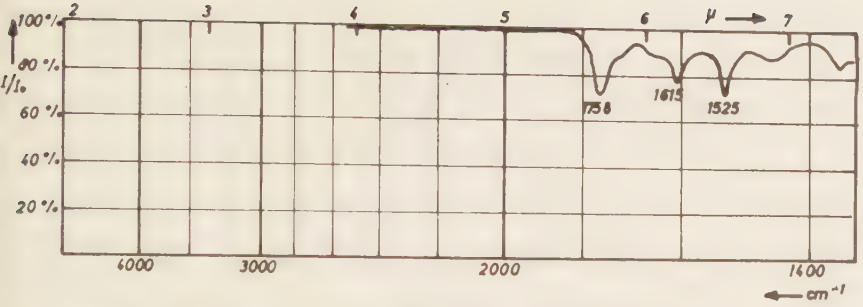
Spektrum Nr. 4 500 Torr Athylen an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator nach 9 Stunden



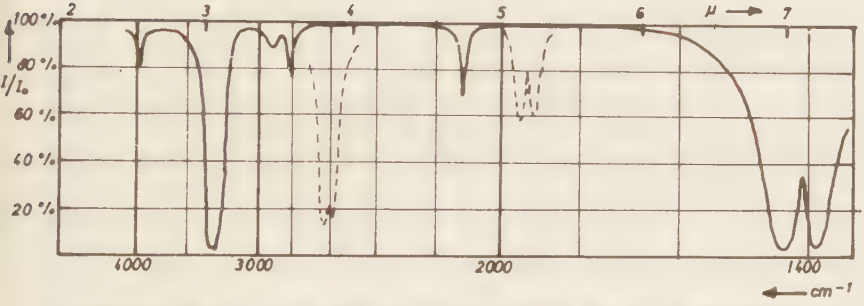
Spektrum Nr. 5 500 Torr Athylen an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator nach 60 Stunden



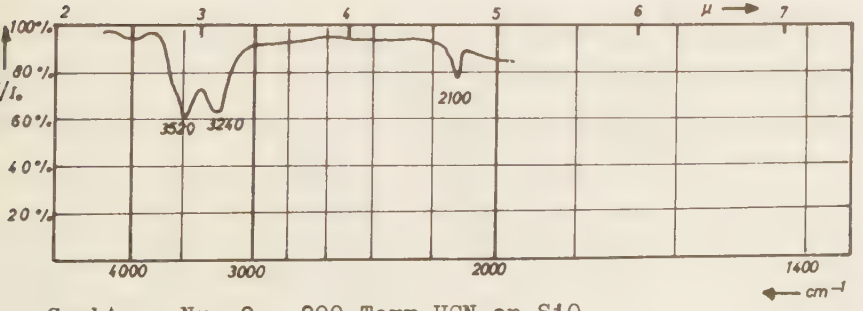
Spektrum Nr. 6 MGL mit trockenem NaCl vermahlen



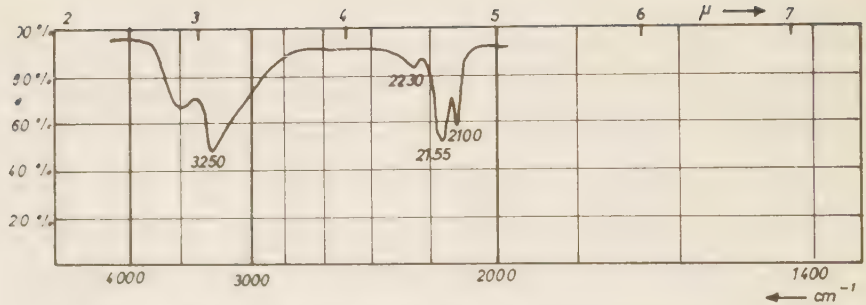
Spektrum Nr. 7 MGL an NaCl nach Zutritt von Luftfeuchtigkeit



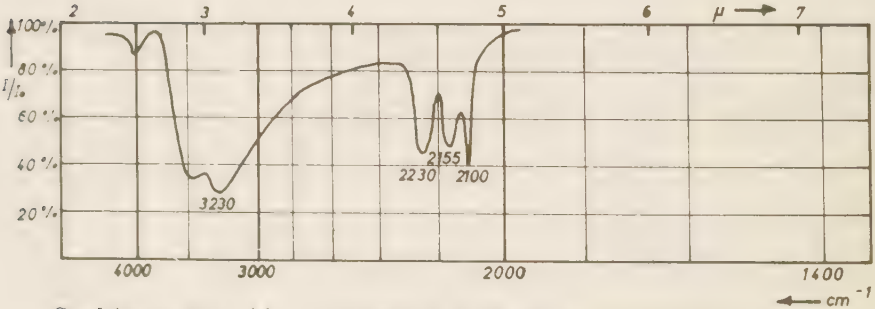
Spektrum Nr. 8 HCN-Gas, 10cm, 700 Torr, gestrichelt
DCN-Gas, 10cm, 200 Torr.



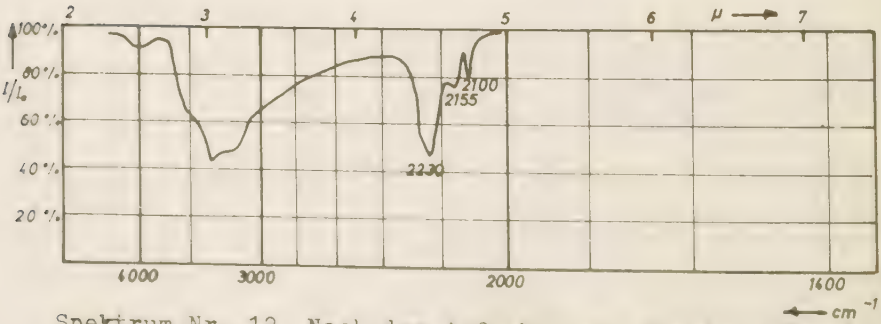
Spektrum Nr. 9 200 Torr HCN an SiO_2 (Aerosil)



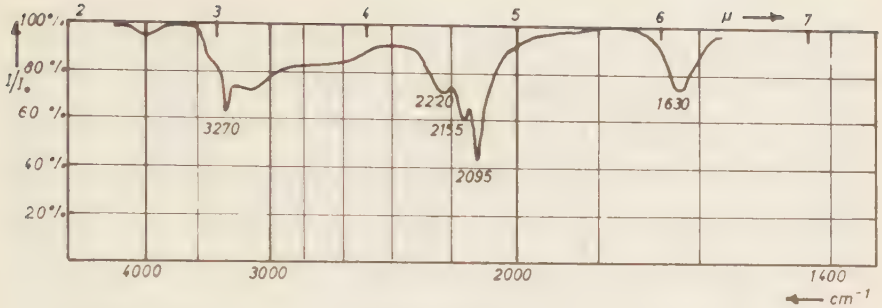
Spektrum Nr. 10 20 Torr HCN an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator



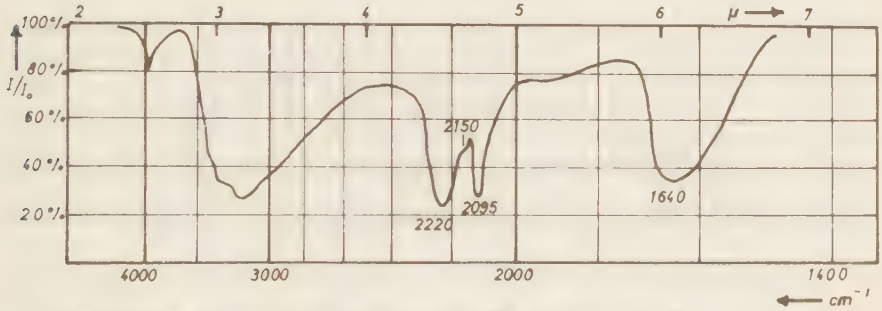
Spektrum Nr. 11 200 Torr HCN an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator



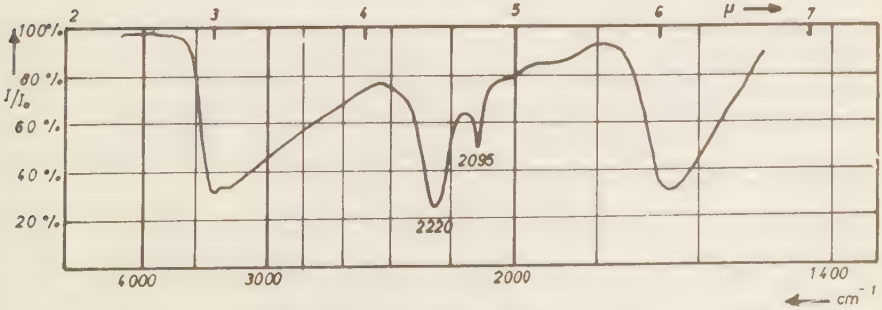
Spektrum Nr. 12 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 11 Gasinhalt abgepumpt



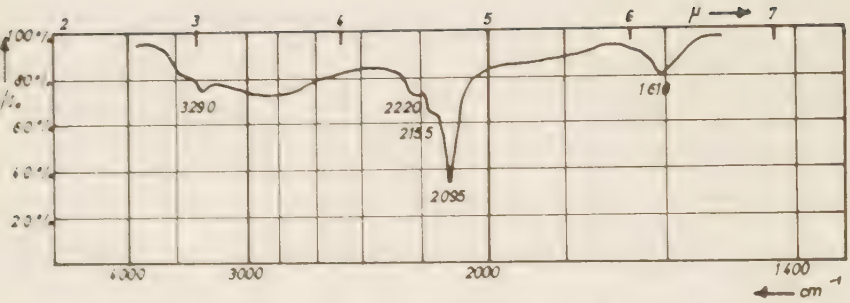
Spektrum Nr. 13 40 Torr HCN an Al_2O_3-I



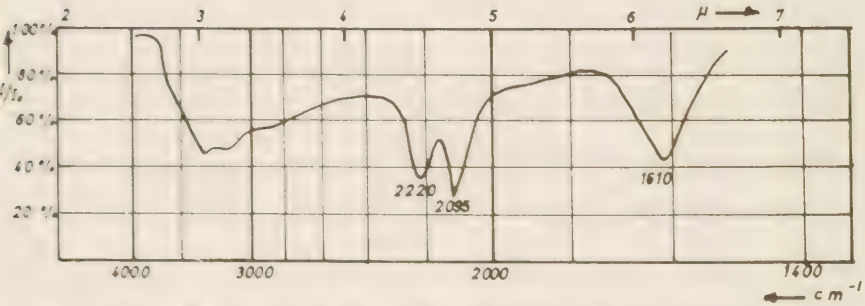
Spektrum Nr. 14 200 Torr HCN an Al_2O_3-I



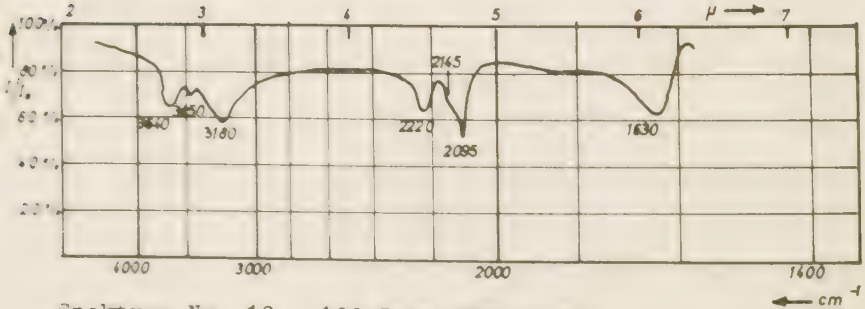
Spektrum Nr. 15 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 14 Gasinhalt abgepumpt



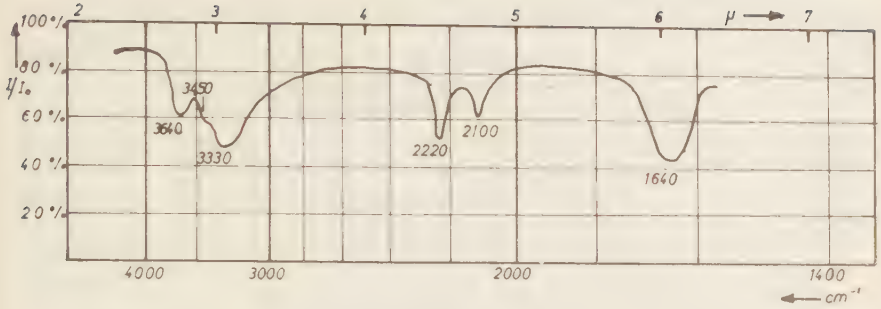
Spektrum Nr. 16 100 Torr HCN an Al_2O_3-II



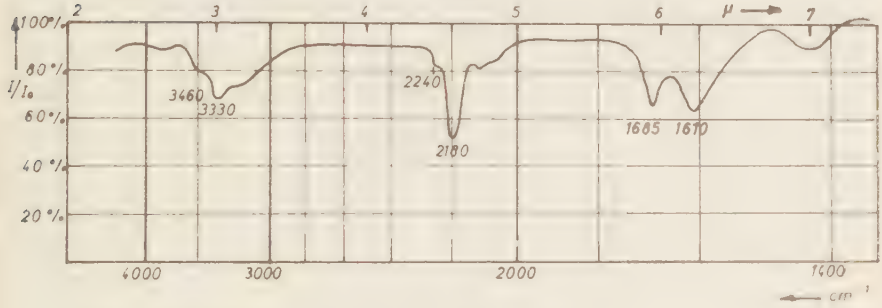
Spektrum Nr. 17 200 Torr HCN an Al_2O_3-II
nach 2 Stunden



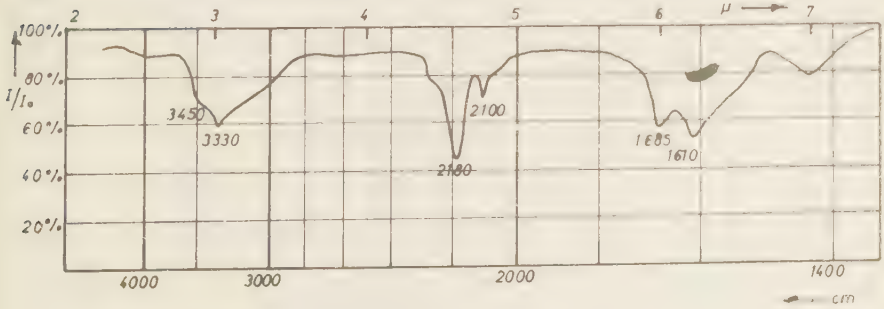
Spektrum Nr. 18 100 Torr HCN an MgO



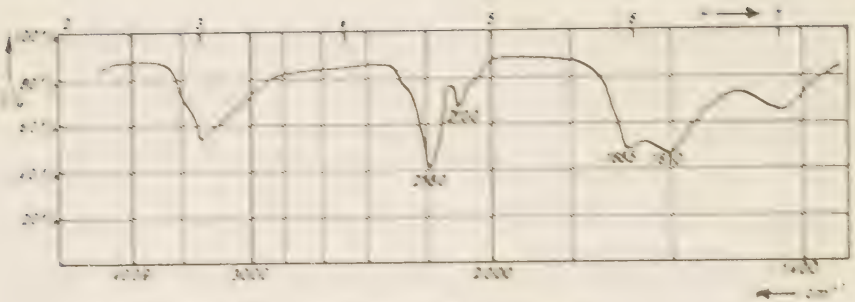
Spektrum Nr.19 100 Torr HCN an MgO
nach einer Stunde



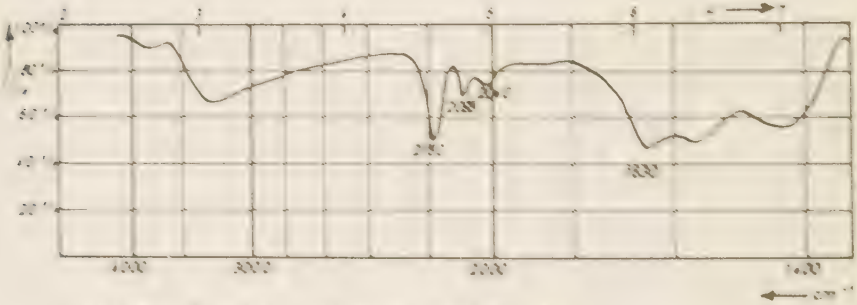
Spektrum Nr. 20 13 Torr HCN an CeO_2



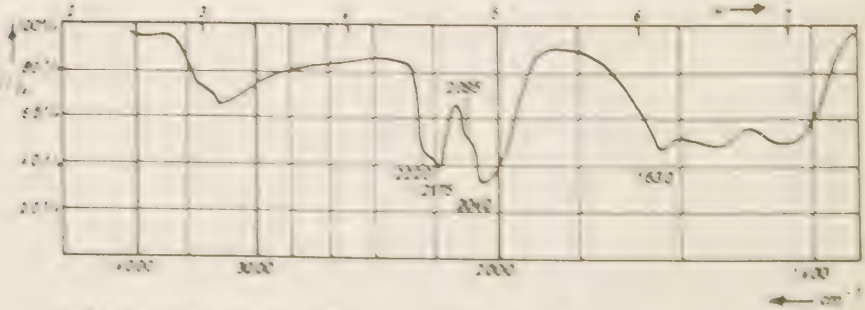
Spektrum Nr. 21 30 Torr HCN an CeO_2



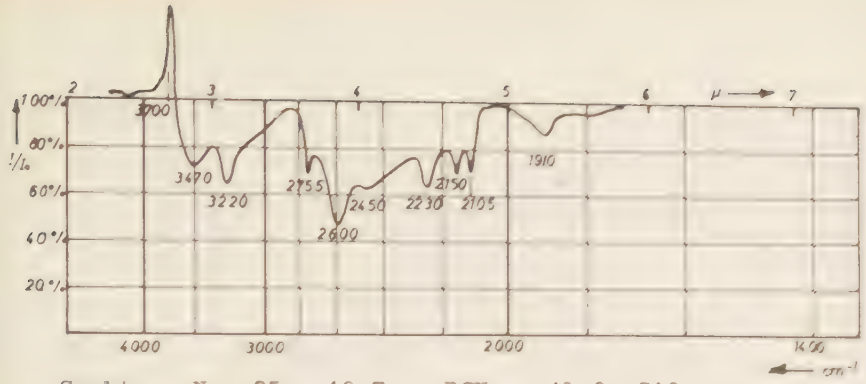
Spektrum Nr. 22 70 Torr HCN an CeO_2



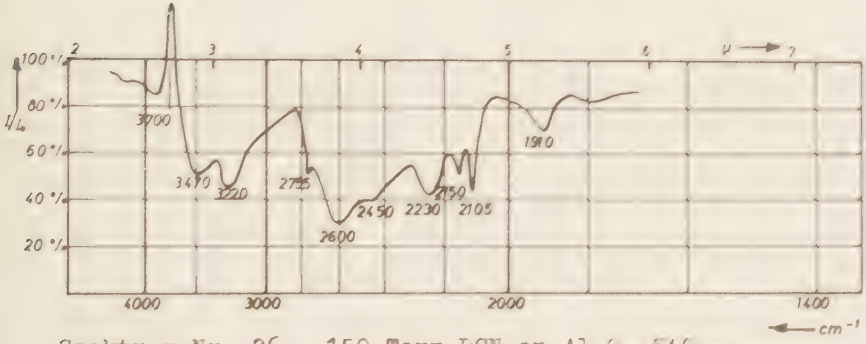
Spektrum Nr. 23 70 Torr HCN an CeO_2
2 Stunden auf 300°C erwärmt



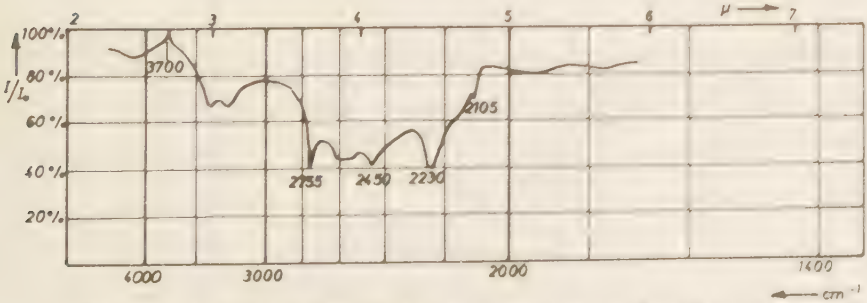
Spektrum Nr. 24 70 Torr HCN an CeO_2
3 Stunden auf 400°C erwärmt



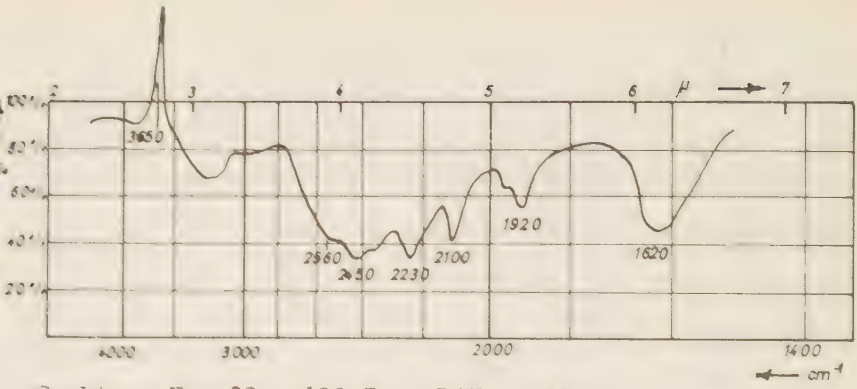
Spektrum Nr. 25 40 Torr DCN an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator



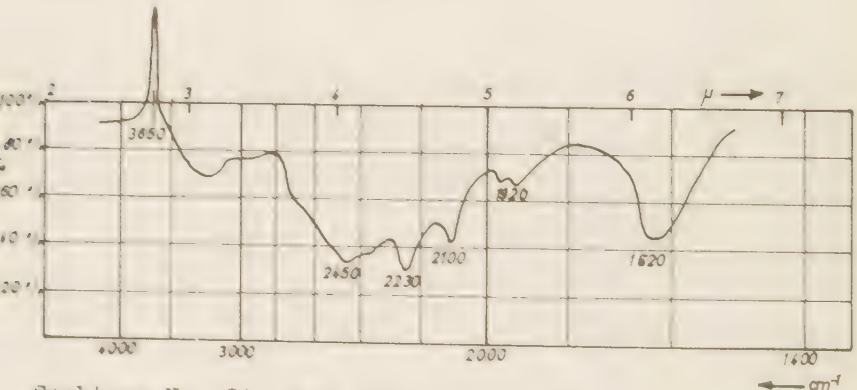
Spektrum Nr. 26 150 Torr DCN an Al_2O_3-SiO_2-Katalysator



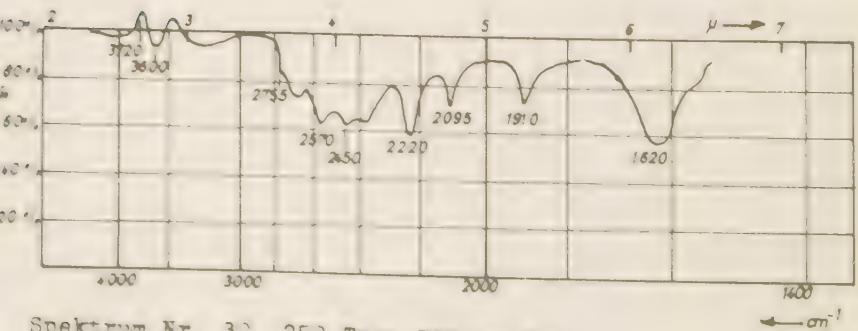
Spektrum Nr. 27 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 26 Gasinhalt abgepumpt



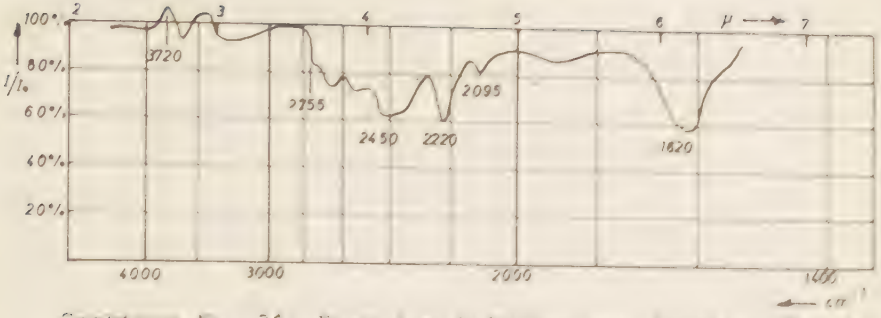
Spektrum Nr. 28 130 Torr DCN an Al_2O_3-I



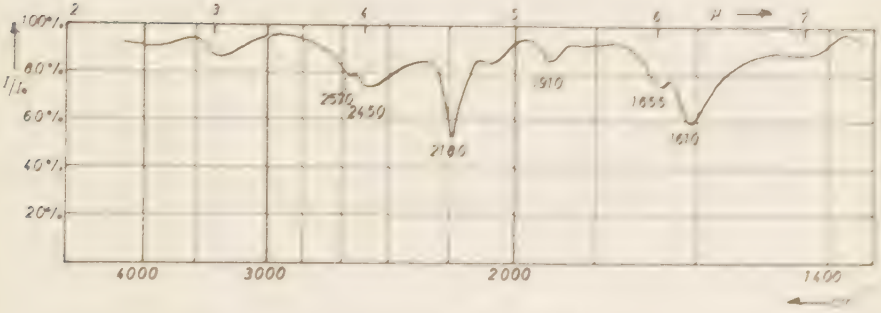
Spektrum Nr. 29 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 28 Gasinhalt abgepumpt



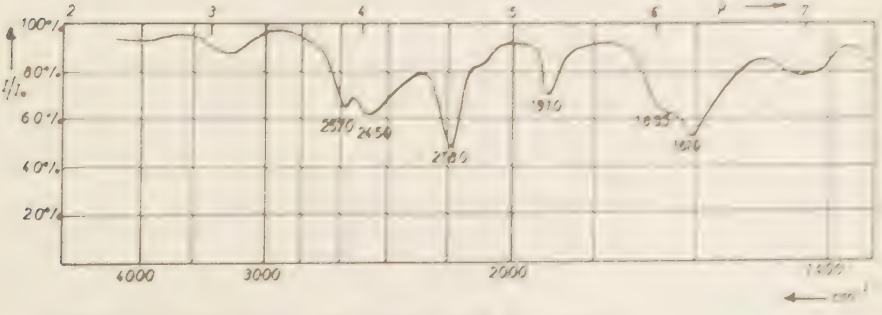
Spektrum Nr. 30 250 Torr DCN an MgO



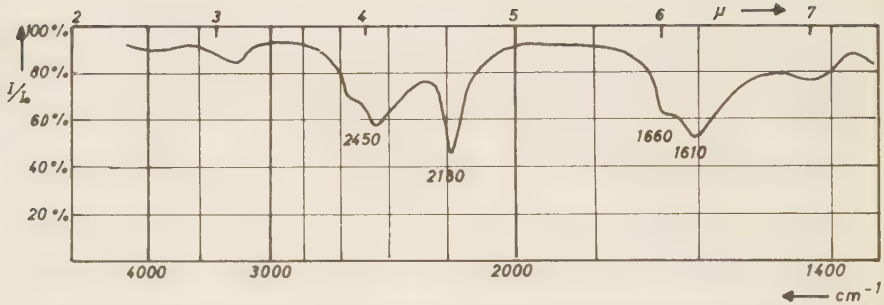
Spektrum Nr. 31 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 30 Gasinhalt abgepumpt



Spektrum Nr. 32 10 Torr DCN an CeO_2



Spektrum Nr. 33 80 Torr DCN an CeO_2



Spektrum Nr. 34 Nach der Aufnahme von Spektrum Nr. 33 Gasinhalt abgepumpt

2) Literaturverzeichnis.

1. G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturf. 2a, 652, (1947)
2. F. Pruckner u. G. Schwuttke, Naturw. 38, 45, (1951)
3. P. Kubelka u. F. Munk, Z. techn. Phys. 12, 593. (1931)
4. P. Kubelka, J. opt. Soc. Am. 38, 448 (1948)
5. L. Amy, Compt. Rend. 207, 329 (1938)
6. G. Kortüm u. H. Schöttler, Z. Elektrochem. 57, 353 (1953)
7. G. Schwuttke, Z. angew. Phys. V, 303 (1953)
8. G. Kortüm u. J. Vogel, Chem. Ber. 93, 706 (1960)
9. G. Kortüm u. W. Braun, Z. physik. Chem. 18, 242 (1958)
10. G. Kortüm u. D. Olkrug, Z. physik. Chem. 34, 58 (1962)
11. G. M. Schwab u. E. Schneck, Z. physik. Chem. 18, 206 (1958)
12. C. D. Reid u. E. D. McAlister, J. Opt. Soc. Am. 49, 78 (1959)
13. Perkin-Elmer Instrument News 10, No. 4 (1959)
14. H. v. Hirschhausen, unveröff. Dipl. Arb. Tübg. 1961
15. W. Sanderson, J. Opt. Soc. Am. 37, 771 (1947)
16. W. L. Derksen u. T. I. Monohan, J. Opt. Soc. Am. 42, 263 (1952)
17. W. Coblentz, Bull. Natl. Bur. Stand. 9, 283 (1912)
18. R. P. Eischens, Z. Elektrochem. 60, 782 (1956)
19. A. Terenin u. L. Roev, Spectrochim. Acta 15, 274 (1959)
20. W. Sheppard, Spectroch. Acta 14, Anh. 249, (1959)
21. P. J. Lucchesi, J. L. Charter u. D. J. C. Yates, J. physic. Chem. 66, 1451 (1962)
22. M. R. Basila, J. Physic. Chem. 66, 2223 (1962)

23. S. Matsushita u. T. Nahata, J. Chem. Phys. 36, 665 (1962)
24. P. Karagounis, Z. Elektrochem. 61, 827, 1094 (1957)
25. R. O. French u. A., J. Physic. Chem. 58 , 805 (1954)
26. J. Fahrenfort u. V. M. Visser, Spectroch. Acta, 18, 1103 (1962)
27. Harrick, Phys. Rev. Lett. 4, 223 (1960)
28. Valvo, techn. Inform. Nr. 61 S
29. Sadtler Standard Spectra, Philadelphia 1961
30. L. J. Bellamy, Infrared Spctra of Complex Molecules, London u. New York 1958
31. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, N. Y. 1954
32. K. N. Choi u. E. F. Barker, Phys. Rev. 42, 777 (1932)
33. G. C. Pimentel u. A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, San Francisco u. London 1960
34. G. E. Coates u. J. E. Coates, J. Chem. Soc. 1944, 77
35. W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. 57, 600 (1935)
36. W. F. Giauque u. R. A. Ruehrwein, J. Am. Chem. Soc. 61, 2626 (1939)
37. E. Hoffman u. L. F. Hornig, J. Chem. Phys. 17, 1163 (1949)
38. G. E. Hyde u. D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 20, 647 (1952)
39. Th. Völker, Z. angew. Chem. 72, 379 (1960)
40. C. Grundmann u. A. Kreuzberger, J. Am. Chem. Soc. 77, 44 (1955)
41. H. Bredereck u. A., Liebigs Ann. 600, 81 ff. (1956)
42. R. L. Wer[illegible] u. A., J. Am. Chem. Soc. 77, 3491 (1955)
43. J. U. White [illegible] A., J. Opt. Soc. Am. 45, 154 (1955)

3) Lebenslauf.

Ich wurde am 14. November 1935 in Leverkusen geboren. Meine Eltern sind der Chemiker Dr. Detlef Delfs und seine Frau Ilse, geborene Helsig. Ich wuchs in Bad Godesberg auf und besuchte dort die Volksschule und das Pädagogium Otto-Kühne-Schule. Dort konnte ich neben dem normalen Unterricht auch noch handwerkliche Fähigkeiten erwerben. Nach dem Abitur im Jahre 1955 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Bonn. Nach zwei Semestern ging ich an die Universität München, wo ich im Mai 1958 die Diplomvorprüfung und im November 1960 die Diplomhauptprüfung ablegte. Meine Diplomarbeit machte ich im zweiten physikalischen Institut der Universität München über ein Problem aus der Gasentladungsphysik unter der Anleitung von Prof. Dr. Rollwagen. Seit April 1961 bin ich als Doktorand von Prof. Dr. G. Kortüm im Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer auf den verschiedenen Fachgebieten waren die im Folgenden angeführten Professoren und Dozenten:

Mathematik:
Krull, Lorenzen, Maak, Ringel, Schmidt, Seebach, Stein, Wendt, Zeller.

Physik:
Auer, Bopp, Faessler, Gerlach, Haken, Heisenberg, Herzfeld, Kranz, Molière, Paul, Riezler, Rollwagen, Schmeidler.

Chemie und physikalische Chemie:
Helferich, Kortüm, Wiberg.

Sonstige Fächer:
Grassi (Italienisch), Lützeler (Kunstgeschichte), Schroeder, Stephenson (Musikwissenschaften).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen